

Отзыв

на автореферат кандидатской диссертации Стукалова Александра Юрьевича
«Окислительное присоединение N-аминофталимида к сопряженным непредельным
карбонильным соединениям и имидам как путь к 1,3-оксазолам, 1,2- и 1,3-диазолам»,
(специальность 02.00.03 – органическая химия)

Диссертация Стукалова затрагивает, по меньшей мере, три области органической химии: методы синтеза азотсодержащих гетероциклов, реакционную способность α,β -непредельных кетонов и иминов на их основе и область, связанную с поведением нитренов, осторожно называемых диссертантом нитреноидами (реакционно-способными предшественниками нитренов). Все три темы – классика органической химии с безграничными возможностями развития, что позволяет считать работу актуальной. В качестве нитренового источника диссертант использовал хорошо зарекомендовавший себя N-аминофталимид, который окисляли тетраацетатом свинца. Эта реакция проводилась в присутствии α,β -непредельных кетонов и иминов, содержащих этинильную или арилсульфонильную группу. Имелось в виду, что усложнение субстрата откроет возможности для создания новых реакционных каналов и, следовательно, методов получения труднодоступных веществ, что, помимо общенаучной значимости, важно, например, для медицинской химии. Для каждой группы использованных субстратов диссертантом получены интересные, порой непредсказуемые, и синтетически значимые результаты. Так, в случае енинонов нитрен присоединялся к двойной, а не к тройной связи. Образующийся при этом азиридин содержал в боковой цепи карбонильную и ацетиленовую группы, что давало большие возможности для последующих превращений. Действительно, Стукаловым показано, что термолиз полученных азиридинов приводит к их рециклизации в этинилсодержащие оксазолы. Необходимо подчеркнуть, что все разработанные диссертантом синтетические методы весьма эффективны с точки зрения выходов веществ и условий реакции. Каждый из них проверен на внушительном числе примеров. Весьма интригующе повели себя в реакции с нитреноидами α,β -непредельные имины. В этом случае конкурировали два процесса: [2+1] и [4+1]-циклоприсоединение, приводившие к образованию соответственно азиридинов и пиразолов, причем второй канал сильно преобладал. Автор привел доводы в пользу асинхронности этой реакции, начинающейся с атаки нитрена на атом азота иминогруппы с последующей нуклеофильной циклизацией на двойную C=C связь. Самым убедительным из них можно считать то, что α,β -непредельные сульфонилимины из-за уменьшения основности азота реагируют с нитреном только с образованием азиридинов. Последние, впрочем, удалось термически изомеризовать в N-арилсульфонилимидазолы, наблюдая попутно интересную

внутримолекулярную миграцию арилсульфонильной группы. Таким образом, в ходе проведенных экспериментов диссертантом разработаны новые подходы к труднодоступным и перспективным производным азиридина, оксазола, пиразола и имидазола. Мой отзыв был бы неполным без упоминания о сложности проведенной работы, требовавшей применения набора современных физико-химических методов для установления структуры и стереохимии полученных веществ, исследования их стереодинамики, выяснения механизма процессов. Диссертант проявил должное мастерство и эрудицию в этой работе. По автореферату нет принципиальных замечаний. Есть пожелание о том, что интересно было бы применить уравнение Гамметта для лучшего представления о степени асинхронности процесса [4+1]-циклоприсоединения. Для этого достаточно измерить скорости реакции 4-5 соединений с разными заместителями в арильных ядрах (хотя бы путем ЯМР мониторинга), после чего посмотреть на знак и величину реакционной константы ρ . Небольшая поправка вкралась в название диссертации: нет нужды называть оксазол 1,3-оксазолом, потому что его изомер называется по правилам ИЮПАК изоксазолом, а не 1,2-оксазолом. .

В целом перед нами солидная по объему, содержательная и выполненная на высоком научном уровне работа. В ней получены новые знания, прежде всего, касающиеся методов синтеза азотистых гетероциклов. Материалы диссертации отражены в трех статьях, опубликованных в авторитетных международных журналах. Работа докладывалась на нескольких научных конференциях (тезисы опубликованы). Исходя из сказанного, можно заключить, что диссертация А.Ю. Стукалова отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заведующий кафедрой органической химии
Южного федерального университета (ЮФУ),
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор



Пожарский Александр Федорович

29 мая 2018 г.

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, химический факультет ЮФУ,
электронная почта: APozharskii@yandex.ru, тел. 890289092578.

Подпись А.Ф. Пожарского удостоверяю
Декан химического факультета ЮФУ
кандидат химических наук



Распопова Е.А.