

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

В последние годы все большее внимание уделяется изучению химии азиридинов как высокореакционноспособных соединений, которые могут выступать в качестве строительных блоков при получении разнообразных азот-содержащих гетероциклических соединений. Интерес к азагетероциклам, в свою очередь, обусловлен тем, что на их основе получено множество лекарственных препаратов, азагетероциклы активно используются в химии материалов, применяются как лиганды в комплексах переходных металлов, люминофоры и т.д. Поэтому работа А. Ю. Стукалова, посвященная разработке окислительного присоединения *N*-аминофталимида к α,β -ненасыщенным кетонам и имидам и превращению полученных азиридинов в пятичленные азагетероциклы, имеет несомненную актуальность и значительную практическую значимость.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле, изложена на 176 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 177 ссылок, и приложения.

В литературном обзоре, посвящённом превращению азиридинов, содержащих в положении 1 или 2 алкенильный, ацильный, имидоильный и другие ненасыщенные заместители, в пяти-, шести- или семичленные азагетероциклы, автор проанализировал различные реакции расширения цикла таких азиридинов, а также привел примеры вовлечения указанных азиридинов в реакции формального (3+2)- и (5+2)-циклоприсоединения.

Описание собственных результатов состоит из семи разделов. В первом обсуждается синтез исходных соединений, среди которых было 7 новых, а также один необычный полицикл, образовавшийся в результате протекания незапланированного превращения в ходе синтеза одного из исходных соединений. Во втором разделе обсуждено получение α,β -непредельных иминов, прямых предшественников целевых азиридинов. Часть из этих иминов была описана ранее, а 21 соединение было получено впервые. Нужно отметить, что многие имины существуют в виде смеси конфигурационных изомеров, причем для части из

них энергетический барьер для взаимопревращения изомеров высок, а для другой части незначителен. Это приводит к появлению сложной спектральной картины как в первом, так и во втором случае. Автором был проведен тщательный анализ спектров ЯМР, в том числе при пониженных температурах, для определения строения каждого изомера и равновесного соотношения между ними.

В разделе 3 обсуждается окислительное присоединение *N*-аминофталимида к 1-(гет)арил-5-триметилсилилпент-1-ен-4-ин-3-онам. Показано, что реакция протекает хемоселективно по двойной связи C=C, приводя к образованию 2-ацил-3-(гет)арил-1-фталимидазиридинам. Все соединения были получены впервые; показано, что восемь из них существуют в виде смеси двух инвертомеров в соотношении, варьирующемся от 1:4 до 1:50, а еще для трех наличие инвертомеров зафиксировано не было.

Раздел 4 посвящен реакции *N*-аминофталимида с *N*-арилиминами халконов. При ее изучении было обнаружено, что ожидавшиеся продукты (2+1)-циклоприсоединения являются минорными или не образуются вовсе, зато с выходами варьирующимися от умеренных до хороших были получены 1,3,5-триарипиразолы, относительное расположение заместителей в которых строго задается строением исходных соединений, что является несомненным преимуществом по сравнению с классическим синтезом пиразолов из гидразинов и 1,3-дикарбонильных соединений или их аналогов. Автор доказал, что ожидавшиеся имидолазиридины не являются предшественниками получаемых пиразолов, и предложил возможный механизм образования этих пятичленных циклов, включающий атаку нитрена по атому азота 1-аза-1,3-диеновой системы. Показано, что в пользу этого механизма говорит и наблюдаемая зависимость относительной реакционной способности исходных соединений от донорно/акцепторных свойств ароматического заместителя при атоме азота. На основании этой зависимости был сделан вывод, что при наличии сильных акцепторов в данном заместителе образование пиразолов замедляется, что должно обеспечить возможность получения имидолазиридинов, что было подтверждено экспериментально.

Развивая этот подход, в разделе 5 А. Ю. Стукалов продемонстрировал, что 1-аза-1,3-диены, содержащие акцепторный сульфонильный заместитель на атоме азота, с высокими выходами превращаются в соответствующие 2-имидолазиридины.

В разделе 6 автором описано превращение 2-(алкинилкарбонил)-3-(гет)арилазиридинов в 5-алкинил-2-(гет)арилноксазолы, протекающее в результате термически-индуцированного расширения цикла с последующим элиминированием из образующегося оксазолина молекулы фталимида. Обсуждено влияние природы

заместителей в азиридине на выход целевых оксазолов. Предложено механистическое объяснение полученных результатов.

Наконец, в разделе 7 обсуждена перегруппировка имидоилазиридинов в имидазолы. Показано, что в случае арилимино-производных азиридина образуются 1,2,5-триарилимидазолы, а при использовании *N*-сульфонилиминов продуктами являются 2,4,5-замещенные 1-сульфонилимидазолы. Последние образуются в результате внутримолекулярной миграции сульфонильной группы между атомами азота в цикле от стерически более нагруженного атома к более доступному.

Работа написана очень аккуратно, практически не содержит ошибок и опечаток.

Полученные новые соединения охарактеризованы необходимым набором спектральных данных – результатами исследования методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Описан внешний вид продуктов, приведены их температуры плавления. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Характер выполненных А. Ю. Стукаловым исследований демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в журналах, индексируемых системами Web of Science и Scopus (и входящих в первую квартиль по системе Scopus), а также в 3 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Замечания.

Имеется ряд мелких замечаний: а) на с. 8 указано, что диссертация изложена на 162 стр. и «включает в себя... и приложение». Однако с учетом приложения диссертация изложена на 176 стр.; б) на стр. 11 в схеме 5 и на стр. 73 в схеме 25 имеются подписи на английском языке в результате копирования схем из публикаций на английском языке; в) на с. 18 и 31 имеются опечатки, кроме того в тексте присутствует несколько неудачных выражений; г) в экспериментальной части порядок описания свойств соединений не соответствует их нумерации, что вызывает некоторые затруднения в поиске конкретных структур. При этом принципиальных замечаний по данной работе нет.

Заключение. Отмеченные мелкие недостатки никоим образом не влияют на общую положительную оценку данной работы. Полученные результаты значимы для фундаментальной науки и могут найти практическое использование. Характер выполненных исследований демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Автореферат и научные публикации полно отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа А.Ю. Стукалова «Окислительное присоединение *N*-аминофталимида к сопряженным непредельным карбонильным

соединениям и имидам как путь к 1,3-оксазолам, 1,2- и 1,3-диазолам» по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности, теоретической значимости соответствует всем требованиям пп. 9-14 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор – Стукалов Александр Юрьевич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя: Трушков Игорь Викторович
Почтовый адрес: 115419, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
Телефон: +79166459951
Адрес электронной почты: itrushkov@mail.ru
Наименование организации: Российский университет дружбы народов
Должность: профессор кафедры органической химии,
доктор химических наук, доцент

Подпись профессора И.В. Трушкова заверяю:

Учёный секретарь Учёного совета, профессор



В.М. Савчин

1 июня 2017 г.