

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Денисова Дмитрия Алексеевича «**Новые реакции донорно-акцепторных циклопропанов и замещенных метиленмалонатов, протекающие под действием кислот Льюиса**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

В последние годы наблюдается бурное развитие химии донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ), в которых донорная группа, например, сопряженная двойная или тройная связь, может непосредственно вовлекаться в химические превращения, открывая новые направления их реакционной способности. Характерным свойством циклопропанов с донорными и акцепторными заместителями в вицинальном положении является способность к раскрытию трехуглеродного цикла при катализе кислотами Льюиса. Образующийся при этом 1,3-цвиттер-ионный интермедиат активно вступает в различные химические превращения, в частности, в циклоприсоединение с кратными связями или присоединяет нуклеофилы. Особенно актуальным является использование в этих реакциях галогенидов галлия, которые оказались способны к необычно высокой стабилизации 1,2-цвиттер-ионных интермедиатов. Образование комплексов, подобных полученному ранее комплексу диметил-2-фенилциклопропан-1,1-дикарбоксилата с трихлоридом галлия, открыло новые направления в химии ДАЦ, а также стимулировало интерес к исследованию возможности прямого генерирования подобных 1,2-цвиттер-ионных комплексов из более простых и доступных метилиденмалонатов, а также к изучению их реакционной способности и возможности использования в органическом синтезе.

В свете вышесказанного актуальность диссертации Денисова Д.А., посвященной изучению химических превращений донорно-акцепторных циклопропанов, содержащих в донорном фрагменте сопряженную кратную связь или дополнительное циклопропановое кольцо под действием кислот Льюиса, и прежде всего, галогенидов галлия с использованием замещенных метилиденмалонатов для прямого генерирования галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов и вовлечение их в реакции с алкинами не вызывает сомнений.

Наиболее существенные результаты, представляющие научную новизну выполненных диссертантом исследований заключаются в следующем:

– Установлены основные направления химических превращений ДАЦ, содержащих в молекуле сопряженную кратную связь или дополнительное циклопропановое кольцо под действием галогенидов галлия(III) и других кислот Льюиса; впервые выявлена возможность использования замещенных метилиденмалонатов для прямого генерирования галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов, которые активно реагируют с алкинами.

– Детально и поэтапно изучены процессы, протекающие при действии GaCl_3 на 2-стирилциклопропан-1,1-дикарбоксилат в широком интервале температур. Установлено, что при 20°C основным направлением является изомеризация в 3-циклопентендикарбоксилат, а при низких температурах (от -30 до -95°C) происходит образование продуктов димеризации с формированием замещенных бициклических структур.

– Разработан новый метод синтеза *N*-замещенных 3-(2-хлорвинил)-2-пиразолинов, основанный на реакции сопряженного присоединения различных типов ДАЦ (винил-, этинил-, циклопропилциклопропандикарбоксилатов) и EtAlCl_2 к метил 6-метил-4,5-диазаспиро[2.4]гепт-4-ен-6-карбоксилату.

– Предложен удобный метод прямого генерирования 1,2-цвиттер-ионных комплексов метилиденмалонатов с GaCl_3 и GaBr_3 , которые реагируют с алкинами в

присутствии GaX_3 в трех направлениях, давая (3-галоаллил)малонаты, дигидропиран-2-оны, или инденилмалонаты, соответственно.

Практическая ценность исследований диссертанта заключается в разработке эффективного метода синтеза замещенных 3-галогеналлилмалонатов на основе терминальных алкинов и арилметилен- или алкилиденмалонатов под действием галогенидов галлия. Обнаружена возможность проведения реакции метилиденмалонатов с алкинами в каталитическом варианте в присутствии 10 мол. % трифлата галлия и эфирата трехфтористого бора. Разработан одностадийный, диастереоселективный метод получения замещенных метил 5-(1-бромвинил)-2-оксотетрагидрофуран-3-карбоксилатов реакцией арилметиленмалонатов или алкилиденмалонатов с пропаргилбромидом под действием GaBr_3 .

Основной материал диссертации отражен в публикациях. Автореферат Денисова Д.А. оформлен в соответствии с требованиями ВАК.

В целом на основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа по актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Денисов Дмитрий Алексеевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Заместитель директора по научной работе
ИНК УФИЦ РАН
д.х.н., профессор

Подпись Хуснутдинова Р. И. *заверяю*
Ученый секретарь, с.н.с.



Хуснутдинов
Р.И. Хуснутдинов

Спивак
А.Ю. Спивак

Хуснутдинов Равил Исмагилович
Зам. директора Института нефтехимии и катализа РАН
450075, г. Уфа, просп. Октября, 141
8(347)284-22-41, e-mail: khusnutdinov@anrb.ru
02.00.03 – Органическая химия