

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф., член-корр. РАН Злотина С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н., проф. РАН Вацадзе С. З., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Левиной Анастасии Алексеевны** *«Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)»*, (научный руководитель – к.х.н. Новиков Р. А.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.-органическая химия, установила:

Диссертационная работа Левиной А. А. «Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) — широко известные и распространенные субстраты в органическом синтезе, благодаря которым можно ввести трехуглеродный фрагмент в целевую молекулу. Наличие донорных и акцепторных заместителей в вицинальном положении ДАЦ приводит к сильной поляризации C—C связи между ними, в результате чего эти молекулы легко претерпевают различные превращения, связанные с разрывом связи C—C. Таким образом, молекулы ДАЦ объединяют в себе множество возможностей для функционализации и могут быть использованы в качестве синтонов и строительных блоков при создании различных карбо- и гетероциклических соединений, включая природные соединения и их аналоги. Это означает, что из одних и тех же простых исходных соединений можно получать продукты с различной структурой, варьируя лишь условия реакции.

Большинство превращений ДАЦ катализируются кислотами Льюиса, среди которых особенно выделяется хлорид галлия(III), который

кардинальным образом меняет направление многих реакций ДАЦ с разнообразными субстратами. Обычно соединения галлия редко используются в органической химии и не проявляют какой-либо уникальной реакционной способности. Но в случае с ДАЦ соединения галлия, в частности его галогениды, показали неожиданные результаты, проявив реакционную способность не характерную для соединений других металлов. Это существенно расширило разнообразие реакций, в которые вступают ДАЦ, и позволило применить их к родственным субстратам, включая изомерные стирилмалонаты и метилиденмалонаты (продукты реакции Кневенагеля).

Большая часть упомянутых выше превращений протекают в присутствии эквимольных количеств галогенидов галлия GaHal_3 (обычно 1.2–2 экв.). Высокая стоимость соединений галлия, их гидролитическая нестабильность и высокая склонность к комплексообразованию с используемыми субстратами, осложняет работу с ними. Самым простым решением проблемы является поиск и использование в реакциях ДАЦ и их аналогов других соединений галлия, в том числе стабильных на воздухе, а также переход к каталитической схеме процесса. Использование каталитических количеств галогенидов галлия(III) напрямую хоть и имеет ряд сложностей, но является необходимой ступенью в исследованиях и развитии новых синтетических методов.

Новизна работы и практическая значимость работы. Разработана каталитическая система на основе катионных фталоцианинов галлия (R_nPcGa^+) со слабокоординирующими анионами (WCA) SbF_6^- или $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Каталитическая система $\text{R}_n\text{PcGa}^+ \text{SbF}_6^-$ была успешно протестирована в реакциях (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к альдегидам. Для аналогов ДАЦ – β -стирилмалонатов – в реакции (3+2)-аннелирования с ароматическими альдегидами была использована каталитическая система с более активным Ga-центром, а именно $^t\text{Bu}_4\text{PcGa}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Был разработан также простой способ синтеза стабильных на воздухе фталоцианинов галлия и исследованы их структурные особенности различными физико-химическими методами, в том числе с использованием современных методологий спектроскопии ЯМР.

Следующим этапом исследований стала разработка каталитической системы на основе реакции анионного обмена между безводным трихлоридом галлия и солью серебра, в частности, тетрафторборатом серебра; при этом данная система хорошо показала себя в «галлий-специфичной» реакции (3+2)-аннелирования β -стирилмалонатов с ароматическими альдегидами. Впервые изучено взаимодействие ДАЦ и β -стирилмалонатов в реакциях с альдегидами в присутствии каталитических количеств SbF_5 . Среди полученных тетрагидрофурановых производных и продуктов их модификации были выявлены соединения, показавшие потенциальную противораковую активность в предварительных биологических испытаниях, проводимых на линии карциномы молочной железы MCF-7.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{71}Ga , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в сборе, анализе и обобщении научной информации по теме научного исследования, планировании и осуществлении всей синтетической части исследования, выделению и очистке полученных соединений, интерпретации полученных спектральных данных; регистрации рутинных спектров ЯМР 1D (^1H и ^{13}C) и 2D (COSY, HSQC, HMBC, NOESY), спектров поглощения для фталоцианинов, а также ИК спектров для инденов. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат полностью отражают

основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Соискатель имеет 18 публикаций, в том числе 8 по теме диссертации: 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и международных базах данных и 5 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Диссертационная работа рассмотрена на межлабораторном (лаб. № 5, 6, 1) коллоквиуме № 5–03–2025 от 24 марта 2025 г.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» Левиной А. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Левиной А. А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Колдобский Андрей Борисович, ведущий научный сотрудник Лаборатории тонкого органического синтеза (ЛТОС), отдел элементоорганических соединений ИНЭОС РАН и к.х.н. Будынина Е. М., ведущий научный сотрудник лаборатории химической кинетики, кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН)) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Левиной А. А. по теме «Каталитические превращения донорно-

акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» принято 15 апреля 2025 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф., член-корр. РАН Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

д.х.н., проф. РАН Вацадзе С. З.

Подписи д.х.н., проф., член-корр. РАН Злотина С. Г., д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н., проф. РАН Вацадзе С. З. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

15 апреля 2025