

Отзыв

на автореферат диссертации Лукоянова Александра Александровича
«Реакция [3+2]-циклоприсоединения циклических нитронатов к аринам как новый путь к
синтезу N-O гетероциклов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Высокорреакционноспособные частицы играют фундаментальную роль в органическом синтезе, выступая ключевыми интермедиатами для построения сложных молекулярных архитектур. Их уникальная активность позволяет осуществлять реакции, недоступные для стабильных соединений, значительно расширяя арсенал синтетических методов. Одним из весьма перспективных классов подобных интермедиатов являются арины. Во многом это обусловлено их способностью участвовать в различных реакциях, приводящих к образованию широкого круга ценных (поли)ароматических соединений. Наиболее востребованными и хорошо изученными реакциями аринов являются процессы циклоприсоединения с азотсодержащими 1,3-диполями (азидами, диазосоединениями, нитронами и др.), приводящие к ценным бензоаннелированным азотистым гетероциклам. В то же время, их взаимодействие с такими распространёнными 1,3-диполями, как *O*-эфиры нитроновых кислот (нитронаты) ранее изучено не было. Надо отметить, что подобная реакция может приводить к бензоаннелированным *N,O*-гетероциклам – бензизоксазолинам или бензизоксазолам. Биологическая активность подобных гетероциклов хорошо известна, в частности, имеется бензизоксазол-содержащие медицинские препараты – антиконвульсант Зонисамид и атипичный антипсихотик Рисперидон, а также некоторые природные соединения, например, нафталин-аннелированный изоксазол Фузаравенин и полициклический алкалоид Гиподемапиразин. С учетом этого, создание новых подходов к синтезу этих соединений представляет значительный интерес.

Таким образом, работа Лукоянова А.А., имеющая целью исследование реакции [3+2]-циклоприсоединения пяти- и шестичленных циклических нитронатов с *in situ* генерируемыми аринами, изучение химических свойств образующихся циклоаддуктов, а также разработку на основе этих процессов новых методов получения ценных для медицинской химии полупродуктов, безусловно, является **актуальной и практически значимой**.

Принципиальных вопросов к существу работы по прочтении автореферата диссертации Лукоянова А.А. не возникает. Тем не менее, имеются некоторые замечания:

- 1) На стр. 7, при обсуждении реакций циклоприсоединения генерируемых *in situ* аринов с циклическими нитронатами (схема 6) автор отмечает их высокую региоселективность и подчеркивает, что для известных ранее реакций такой региоселективности не наблюдалось. К сожалению, в тексте автореферата автор ограничивается лишь констатацией этого экспериментального факта, не приводя каких-либо соображений по поводу его причин. Чем, по мнению автора, может быть обусловлена такая высокая региоселективность? Тот же вопрос относится к реакциям, приведённым на схемах 11 и 20 (стр. 12 и 18, соответственно).
- 2) На стр. 13 (схема 13), при обсуждении сравнительно невысокой селективности разрыва связей N-O нитрозоацетального фрагмента в некоторых соединениях **17** автор объясняет этот факт «конформационными особенностями первоначально образующихся циклоаддуктов». Какие именно конформационные особенности здесь имеются в виду?

- 3) На стр. 21 автор сообщает, что продукты **34** наблюдались «во множестве экспериментов по получению бензизоксазолов **26** из различных 4-арилзамещенных субстратов **6** в следовых количествах». С учетом этого, возникает вопрос – возможно ли осуществить синтез соединений **34** напрямую из циклических нитронатов **6**, используя избыток предшественника арина **1** и минуя стадию выделения соединений **26**?

Вышеуказанные замечания не влияют на общее благоприятное впечатление от работы. Диссертация Лукоянова Александра Александровича «Реакция [3+2]-циклоприсоединения циклических нитронатов к аринам как новый путь к синтезу N-O гетероциклов» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автором опубликовано 4 статьи по теме диссертации, в том числе 1 обзорная статья; работа прошла апробацию на научных конференциях всероссийского и международного уровня. Считаю, что представленная работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в частности, пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г (в текущей редакции), а её автор, Лукоянов Александр Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», проф. АН РТ, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Газизов Альмир Сабинович



Газизов Альмир Сабинович, доктор химических наук, профессор АН РТ; ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, e-mail: agazizov@iopc.ru, тел.: (843)272-73-24