

ОТЗЫВ

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

Реакции циклоприсоединения относятся к наиболее универсальным методам построения самых различных карбо- и гетероциклических систем, от малых и наиболее простых, до сложных полициклов с многочисленными хиральными центрами. С момента начала интенсивного изучения этих превращений в третьем десятилетии двадцатого века данные процессы использовались в синтезе десятков тысяч соединений, многие из которых обладают высокой биологической активностью и находят широкое практическое применение. Необходимо отметить, что зачастую реакции циклоприсоединения являются не только наиболее простым, но и единственно возможным методом синтеза конкретных органических структур. Диссертационная работа Лукоянова А.А. посвящена изучению реакций [3+2]-дипольного циклоприсоединения циклических нитронатов к аринам, приводящих к новым гетероциклическим структурам, конденсированным с арильными фрагментами. Исходные нитронаты были синтезированы реакциями [4+1]-аннелирования нитроалкенов и илидов серы, тогда как нестойкие арины генерировались в очень мягких условиях *in situ* из *орто*-триметилсилиларилтрифлатов и источника фторид-иона. Результатом подобных процессов циклоприсоединения явились ранее неизвестные устойчивые нитрозоацетали, имеющие две одинарные N-O связи. Следует, однако отметить, что устойчивость циклоаддуктов зависит от заместителей в нитронате и в некоторых случаях имеет место их перегруппировка или фрагментация. При наличии одного или нескольких заместителей в ариновом цикле присоединение в большинстве случаев протекает стерео- и, что важно, региоселективно, что происходит нечасто в ранее известных процессах с участием аринов.

Далее автор переходит к изучению дальнейших трансформаций полученных циклоаддуктов. Было показано, что их гидрирование над никелем Ренея протекает с разрывом обеих N-O связей, при этом образуется одна свободная аминогруппа и две гидроксильных. Поскольку процесс проводится в присутствии ВОС-ангидрида, далее имеет место спонтанное ацилирование аминогруппы, приводящее к ВОС-защищенному амину. Данный процесс обеспечивает доступ к полизамещенным аминоспиртам с несколькими стереоцентрами, при этом во всех случаях наблюдалось образование

единственного стереоизомера, что является значительным достижением диссертационной работы.

Другим интересным направлением является кислотное расщепление циклоаддуктов под действием трифторуксусной кислоты, приводящее к расширению конденсированного гетероцикла, причем дальнейшее восстановление дает гидрированные полизамещенные азепины, хотя в некоторых случаях протекает глубокая фрагментация исходных циклоаддуктов.

Диссертантом также изучено влияние заместителей в 4-ом проложении циклических нитронатов на протекание дипольного циклоприсоединения, изучены альтернативные направления данного процесса. Особый интерес вызывают реакции аринов с винилбензоксазолами, которые протекают как присоединение по Дильсу-Альдеру и приводят с высокими выходами к сложным конденсированным гетероциклам.

При прочтении автореферата Лукоянова А.А. можно сделать вывод о том, что цели диссертационной работы в полном объеме достигнуты и задачи, поставленные перед автором, успешно решены. Строение полученных соединений было достоверно установлено с привлечением современных физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР, РСА, элементный анализ, масс-спектрометрия). Выводы работы полностью отражают содержание диссертационной работы, научно обоснованы и не вызывают сомнений. Результаты работы опубликованы автором в четырех статьях в ведущих зарубежных журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ, а также представлены на пяти конференциях всероссийского и международного уровня. Опубликованные работы полностью раскрывают суть диссертационного исследования.

Серьезные недостатки по содержанию автореферата не обнаружены, однако имеются два замечания, имеющие скорее технический характер: 1. Диссертант проводит гидрогенолиз циклоаддуктов с последующим ацилированием аминоксигматидом ВОО-ангидридом в метаноле. (схема 8 на стр. 9, схема 15 на стр. 14, схема 16 на стр. 15). Процесс требует нагревания до 50 °С в течение 8 ч. Возникает вопрос, почему в таких условиях ВОО-ангидрид не реагирует с метанолом, который присутствует в очень большом избытке как растворитель, особенно на стадии гидрирования, пока в среде отсутствует свободный амин? 2. В реакциях циклоприсоединения с участием нитронатов и замещенных аринов, когда возможно образование двух региоизомеров, следовало более точно и обоснованно привести причину региоселективности процесса. Других замечаний по автореферату нет.

Таким образом, в целом работа Лукоянова А.А. является законченным научным исследованием, которое по своему объему, научной новизне и практической значимости

соответствует всем требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории Тонкого органического синтеза (№ 109) ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, доктор химических наук Колдобский Андрей Борисович (тел. 8-916-631-89-58 E-mail: andikineos@rambler.ru)

09.09.2025 г.



Подпись Колдобского А.Б. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

им. А.Н. Несмеянова РАН, к.х.н.



Е.Н. Гулакова