

Отзыв

об автореферате диссертации Вартановой Анны Евгеньевны
«Нуклеофильное раскрытие донорно-акцепторных циклопропанов (гетеро)ароматическими
аминами. Подход к (гет)арен-аннелированным азепинам», представленной на соискание
учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Термин «донорно-акцепторный циклопропан» был введён в лексикон химиков-органиков более сорока лет назад. Несмотря на солидный возраст, химия этого класса соединений остаётся в центре внимания как синтетиков, так и теоретиков. И это неудивительно, поскольку современный органический синтез базируется на использовании полифункциональных и вместе с тем достаточно простых строительных блоков. Находящиеся в вицинальном положении трёхчленного цикла донорный и акцепторный заместители вызывают поляризацию и удлинение углерод-углеродной связи и, как следствие, проявление богатой реакционной способности. Действительно, донорно-акцепторные циклопропаны способны вступать в реакции с нуклеофилами, приводя к полифункциональному ациклическим соединениям, а также разнообразным карбо- и гетероциклам. Основные успехи, достигнутые в этой области, были недавно обобщены в активно цитируемом сегодня обзоре, опубликованном в *Chemical Record*.

Представленная соискателем учёной степени работа является логическим продолжением многолетних фундаментальных исследований, проводимых в лаборатории д.х.н. И. В. Трушкова в ИОХ РАН. Как следует из названия, диссертационная работа Анны Евгеньевны Вартановской посвящена разработке методов сборки арен- и гетарен-аннелированного тетрагидроазепинового скелета на основе реакций донорно-акцепторных циклопропанов с производными 6-аминоурацила и 5-аминопиразола, а также рециклацией циклопропанов, содержащих арилкарбамоильную группу в качестве акцепторного заместителя.

Успех всей работы Анны Евгеньевны Вартановой предопределен грамотным подходом к синтезу исходных производных циклопропана, содержащих акцепторную (как правило, метоксикарбонильную) и донорную (арильную) группу в вицинальном положении. Это позволило предсказать, а затем и подтвердить экспериментально, что донорно-акцепторные циклопропаны, имеющие N,N-дизамещённый карбамоильный заместитель, в присутствии кислот Льюиса способны легко превращаться в тетрагидробензазепиноны. Другой разработанный соискателем метод, основанный на реакции изучаемых циклопропанов с производными 6-аминоурацила и 1,3-диметил-5-аминопиразола, позволяет получать пиримидо- и пиразолоазепины с хорошими выходами. Строение полученных соединений строго доказано с помощью спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения, а структуры некоторых производных подтверждены данными РСА.

Следует отметить мастерство соискателя как химика-синтетика при работе с реакционноспособными соединениями, стремление разобраться в тонкостях протекающих реакций. Рассмотренные схемы основных изученных реакций логичны, для их подтверждения автор привлекает современные представления органической химии, использует квантово-химическое моделирование.

При знакомстве с работой обращает на себя внимание стремление автора разобраться в механизмах рассматриваемых превращений, дать анализ зависимости пути реакции от строения исходных реагентов.

Исследование выполнено безупречно. Работа прошла полноценное рецензирование при подготовке публикаций в респектабельных журналах ACS, после которого найти какие-либо недочёты – непростая задача. И всё-таки вынужден отметить некоторые моменты по сути и по форме подачи материала. Описывая механизмы изученных превращений, автор

почему-то выпустил из виду интересную самопроизвольную и количественно протекающую в условиях реакции *цис,транс*-изомеризацию диастереомеров тетрагидробензапинонов. Один из возможных механизмов, на мой взгляд, может быть основан на тautомерном превращении азепиона в соответствующий енол за счёт метинового протона фрагмента CH-EWG и карбонильного кислорода. Если так, то не понятно, почему автор не предпринял попытки зарегистрировать енольную форму, подтвердив тем самым механизм изомеризации. К сожалению, автор слегка вольно обращается с химической терминологией и номенклатурой. Так, если Анна Евгеньевна верно называет группу R₂NC(O) карбамоильной, а не амидной, то почему-то функциональная группа сложных эфиров называется «сложноэфирной» вместо более правильного «алкоксикарбонильной», а группа CN называется «нитрильной», а не «цианогруппой». Для претендента на учёную степень в квалификационном сочинении такие недочёты желательно не допускать.

В целом результаты выполненного исследования представляют несомненную ценность для химиков-синтетиков и теоретиков, работающих в химии малых циклов, и в частности донорно-акцепторных циклопропанов. Об уровне работы свидетельствуют блестящие публикации в ведущих международных журналах, дискуссии на научных форумах различного уровня. Диссертационная работа полностью соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Анна Евгеньевна Вартанова, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник,

д.х.н. Александр Юрьевич Рулёв

Лаборатория химии галогенорганических соединений
ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН

06.09.2022

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН)

Почтовый адрес: 664033, гор. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

Телефон: (3952) 511429

Адрес электронной почты: rulev@irioch.irk.ru

