

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Будынина Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Левиной Анастасии Алексеевны на тему: «Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
К.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Е.М. Будынина

02.06.2025 г.



Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Левиной Анастасии Алексеевны

«Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Фамилия, имя, отчество	Будынина Екатерина Михайловна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук (02.00.03)
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУВО МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра химической кинетики
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ имени
Веб-сайт	http://www.chem.msu.ru/
Телефон	+7 (905) 574-18-70
Адрес электронной почты	ekatbud@kinet.chem.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Ivanov, K. L., Budynina, E. M. Cyclohepta[b]indole Core Construction via the Michael Addition/Friedel–Crafts Condensation Sequence. <i>The Journal of Organic Chemistry</i>, 90(12), 4225-4231, 2025. 2. Kravtsova, A. A., Skuredina, A. A., Malyshev, A. S., Le-Deygen, I. M., Kudryashova, E. V., Budynina, E. M. The solubility studies and the complexation mechanism investigations of biologically active spiro [cyclopropane-1, 3'-oxindoles] with β-cyclodextrins. <i>Pharmaceutics</i>, 15(1), 228, 2023. 3. Tukhtaev, H. B., Bezzubov, S. I., Tarasenko, E. A., Melnikov, M. Y., Ivanov, K. L., Budynina, E. M. Time-Dependent Diastereodivergent Michael Addition Enabled by Phosphazenes Acting as Catalysts and Reactants.

	<i>Advanced Synthesis & Catalysis</i>, 363(22), 5106-5115, 2021. 4. Ivanov, K. L., Melnikov, M. Y., Budynina, E. M. Reductive Knoevenagel Condensation with the Zn–AcOH System. <i>Synthesis</i>, 53(07), 1285-1291, 2021. 5. Tukhtaev, H. B., Sorokin, I. D., Melnikov, M. Y., Budynina, E. M. Acetylenes and nitriles as unconventional reactants for aza-Wittig reactions. <i>Mendeleev Communications</i>, 30(6), 687-696, 2020.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь

Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Личную подпись *Будынина Е.М.*
ЗАВЕРЯЮ: *Капустина*
 Нач. отдела делопроизводства
 химического факультета МГУ

Капустина



[Signature] / Е.М. Будынина
 02.06.2025 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Левиной Анастасии Алексеевны

«Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Левиной Анастасии Александровны представляет собой научное исследование в области современной органической химии, объединяющее два актуальных направления: разработку каталитических методов синтеза и развитие химии донорно-акцепторных (Д-А) циклопропанов. Основной массив публикаций по химии Д-А циклопропанов связан с их реакционной способностью как 1,3-цвиттерионов по отношению к различным непредельным соединениям и нуклеофильным агентам. Такие реакции позволяют получать разнообразные функционализированные ациклические и циклические соединения, в том числе, структурно сложные природные и синтетические биологически активные соединения. Активаторами в реакциях с участием Д-А циклопропанов обычно выступают кислоты Льюиса, которые могут использоваться в каталитических, эквимольных и более количествах. В научной группе Ю.В. Томилова и Р.А. Новикова была обнаружена уникальная способность кислот Льюиса на основе галлия (обычно – GaCl_3) заставлять Д-А циклопропаны реагировать нетипичным для них способом – в качестве 1,2-цвиттерионов. Это открытие привело к существенному расширению синтетического потенциала Д-А циклопропанов, позволив разработать новые многочисленные пути их превращений. Проблемным аспектом этих реакций является необходимость использования дорогого и легко гидролизующегося GaCl_3 в количествах, больших чем эквимольные. Поэтому в настоящем диссертационном исследовании предпринята попытка разработать стабильные галлий-центрированные электрофильные агенты, которые могли бы использоваться в качестве эффективных катализаторов превращений с участием Д-А циклопропанов и изомерных им алкенов.

Диссертационная работа Левиной Анастасии Александровны связана с синтезом и физико-химическими исследованиями комплексов галлия(III) с алкилзамещёнными фталоцианинами, а также изучением их и систем на основе GaCl_3 и солей серебра с низконуклеофильными анионами в качестве катализаторов реакций Д-А циклопропанов и изомерных им стирилмалонатов с альдегидами. Работа построена классическим образом и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Во введении содержатся все необходимые разделы с обоснованием актуальности выбранной тематики, научной новизны, теоретической и практической значимости проведённого исследования, формулировкой его цели и задач.

В Обзоре литературы проанализирован и систематизирован материал по реакциям формального (3+2) циклоприсоединения Д-А циклопропанов к карбонильным и тио- и

селенкарбонильным соединениям. Основную часть цитируемых публикаций составляют статьи последних двух десятилетий, что подчеркивает актуальность данного направления исследований и текущий интерес к нему мирового научного сообщества. Тематика обзора литературы соответствует основной тематике проведённого в работе научного исследования.

Суть проделанной автором научно-исследовательской работы изложена в главе Обсуждение результатов. Основной материал классифицирован в двух крупных разделах по типу вводимых в реакции с альдегидами субстратов. В первом разделе автор описывает разработанные им каталитические реакции с участием Д-А циклопропанов в присутствии фталоцианиновых комплексов галлия. Данная часть исследования также включает синтез фталоцианиновых катализаторов и исследования их различными физико-химическими методами. Во втором разделе приведены результаты исследования реакций стирилмалонатов с альдегидами в условиях катализа системами $\text{GaCl}_3/\text{AgBF}_4$ или AgSbF_6 . Кроме того, как шаг к созданию электрофильной системы “ $\text{Ga}(\text{SbF}_6)_3$ ” показана возможность использования в этих реакциях SbF_5 в качестве катализатора. В каждом случае эффективность реакций была продемонстрирована на представительных сериях исходных субстратов.

Самой большой главой диссертационной работы является Экспериментальная часть, в которой описаны спектральные характеристики около семидесяти синтезированных диссертантом соединений. Строение и состав полученных соединений надежно доказаны с использованием методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{71}Ga , ^{15}N и ^{121}Sb с применением как одномерных, так и двумерных методик, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. Фталоцианиновые комплексы галлия дополнительно охарактеризованы с помощью данных твердотельных спектров ЯМР на ядрах ^{71}Ga , спектров поглощения и флуоресценции, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Результаты диссертационной работы логично и понятно изложены в автореферате. Выводы, сделанные автором, полностью соответствуют результатам выполненной работы. По результатам представленного исследования опубликовано три статьи в журналах *Organometallics*, *Molecular Catalysis* и *Mendeleev Communications*. Результаты работы также представлены автором на российских и международных конференциях.

При прочтении мною диссертационной работы Левиной А.А. возник ряд вопросов и замечаний.

1. В обзоре литературы нечётко очерчены границы анализируемой литературы ни по тематике, ни по времени. Сначала говорится, что речь пойдёт о реакциях “формального (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к гетероатом-содержащим диполярофилам, протекающих в присутствии кислот Льюиса, в результате которых образуются пятичленные гетероциклы”. Если так, то в обзоре не хватает описания большого количества публикаций по (3+2)-циклоприсоединению Д-А циклопропанов к двойным и тройным связям C-N. Однако далее обзор ограничивается рассмотрением циклоприсоединения к “альдегидам, кетонам и их тио- и селенопроизводным”, к которым почему-то были отнесены тионовые эфиры и тиомочевина. Поскольку не были введены временные ограничения, то в обзоре должны цитироваться и более ранние работы, например, публикация с DOI 10.1016/S0040-4039(01)81805-0. Также

оставлены без внимания некоторые другие работы последних лет: 10.1021/jo400554a; 10.1002/ejoc.201403325; 10.1039/c8ob00455b; 10.1002/ejoc.201801827; 10.1002/anie.201200450; 10.1016/j.tet.2010.05.057; 10.1055/s-0034-1378897; 10.1021/acs.orglett.8b00552; 10.1039/d2ra01315k; 10.1039/c4cc02641a; 10.1002/anie.201207801. Что касается использования в синтезе 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров, то, например, в работе Кори в 1994 (10.1016/S0040-4039(00)73503-9) году уже используется такой субстрат. А систематически стал использовать такие циклопропаны в своих исследованиях Керр (10.1021/jo015643r; 10.1002/anie.200351573; 10.1021/jo048768f) чуть раньше Джонсона (ссылка [6] в диссертации).

2. Из части схем в обзоре литературы (например, схемы 3,4) и сопровождающего их текста непонятно происхождение энантиомерного обогащения продуктов. В описании к схеме 26 говорится об энантиоспецифичности реакции, однако на самой схеме это никак не отражено.
3. Уникальной особенностью ранее изученных кислот Льюиса на основе галлия(III) является их способность генерировать 1,2-цвиттерионы из Д-А циклопропанов. В представленной работе есть упоминания этой особенности. Однако из текста диссертации непонятно, были ли предприняты попытки генерации 1,2-цвиттерионов в каталитических условиях, например, с помощью фталоцианиновых комплексов галлия или нет.
4. Таблица 2: не понятно, в чём отличия в условиях реакции между строками 1 и 2.
5. Стр. 64–65: более высокая диастереоселективность в случае *n*-бутилзамещённого комплекса по сравнению с *трет*-бутилзамещённым объясняется большим объёмом *n*-бутильных групп. Как, по представлению диссертанта, это может быть реализовано механистически? При этом далее в таблице 3 приведены различные диастереомерные соотношения для *трет*-бутильного комплекса, в том числе, и более высокие в сравнении с *n*-бутильным. Есть ли закономерности в изменении этих величин в зависимости от условий синтеза? Или это случайные значения?
6. Стр. 65: Не дано объяснения, почему комплексы с хлорид-анионом ожидаемо неактивны?
7. Стр. 66: сродство фторид-иона к различным кислотам Льюиса, в том числе, на основе галлия и бора изучено, например, в работах: 10.1002/anie.200800783; 10.1021/om4012054. Для более обоснованного объяснения полученных в работе экспериментальных данных было бы полезно использовать энергетические характеристики аффинности фторид-иона к различным электрофилам.
8. Статья соискателя *Molecular Catalysis*, **2023**, 550 [113480] не цитируется в списке литературы.
9. Непривычно оформлены ссылки на литературу: они все являются англоязычными, но при этом сокращения тома и страниц указано кириллицей.
10. В тексте диссертации есть неудачные фразы и опечатки, например, “β-стерилмалонатов”, “петазамещенные тетрагидрофураны 49”, “Два основных донорно-акцепторных субстрата ... это 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилаты (АЦДК) и изомерные им β-стирилмалонаты”, “Спектры EDX ... позволяют увидеть элементный состав”, “Ширины сигналов ⁷¹Ga в твердом теле” и др.

Указанные замечания не снижают научную значимость представленной работы. На основании рассмотрения содержания диссертации, автореферата и опубликованных автором работ мною сделано следующее заключение:

Диссертационная работа Левиной А.А. отвечает требованиям (в том числе пунктам 9–14) "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями от 30.07.2014 г.; 21.04.2016 г.; 02.08.2016 г.; 29.05.2017 г.; 28.08.2017 г.; 01.10.2018 г.; 20.03.2021 г.; 11.09.2021 г.; 26.09.2022 г.; 26.01.2023 г.; 18.03.2023 г.; 26.10.2023 г.; 25.01.2024 г.; 16.01.2024 г.; 01.01.2025 г.), а её автор Левина Анастасия Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова



Будынина Екатерина Михайловна

Подпись Е.М. Будыниной заверяю:

И.о. декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Почтовый адрес: 19991, Москва, Ленинские горы 1-3

Телефон: +7(495) 9391316

Адрес электронной почты: ekatbud@kinet.chem.msu.ru

02 июня 2025 года