

В диссертационный совет 24.1.092.01 при
Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук»
Д.х.н., академику РАН Егорову М.П.

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Гулевская Анна Васильевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», даю свое согласие выступать в качестве официального оппонента по диссертационной работе Корженко Кирилла Сергеевича на тему «Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов», представленной 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 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/> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой органической химии
химического факультета ФГБОУ ВО

«Южный федеральный университет»



А.В. / Гулевская А.В.

Гулевской А.В. заверено
(Распиноват Е.А.)

Сведения об официальном оппоненте

По диссертационной работе Корженко Кирилла Сергеевича на тему
«Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с
участием электронодефицитных 4*H*-хроменов»
по специальности 1.4.3 – Органическая химия на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Гулевская Анна Васильевна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
Веб-сайт	https://sfedu.ru/
Телефон	
Адрес электронной почты	agulevskaya@sfedu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Tsybulin S.V., Filatova E.A., Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A., Gulevskaya A.V. Synthesis, structure, and properties of switchable cross-conjugated 1,4-diaryl-1,3-butadiynes based on 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene // Beilstein J. Org. Chem. - 2023. - V. 19. - P. 674.

2. Filatova E.A., Ermolenko E.A., Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A., Demidov O.P., Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Gulevskaya A.V. Synthesis, conformational stability and molecular structure of 4-aryl- and 4,5-diaryl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes // *Org. Biomol. Chem.* - 2023. - V. 21(16). - P. 3388.
3. Gulevskaya A.V., Filatova E.A. SYNTHESIS AND HETEROCYCLIZATIONS OF *ortho*-AMINO(ALKYNYL)NAPHTHALENES // *Targets Heterocycl. Syst.* - 2023. - V. 27. - P. 82.
4. Gulevskaya A.V., Tonkoglazova D.I. Alkyne-Based Syntheses of Carbo- and Heterohelicenes // *Adv. Synth. Catal.* - 2022. - V. 364(15). - P. 2502.
5. Tonkoglazova D.I., Oryabinskaya L.M., Shcherbatykh A.A., Gulevskaya A.V. The synthesis and crystal structure of pH-sensitive fluorescent pyrene-based double aza- and diaza[4]helicenes // *Org. Biomol. Chem.* - 2022. - V. 20(13). - P. 2704.
6. Tsybulin S.V., Pozharskii A.F., Filatova E.A., Valery A. Ozeryanskii V.A., Gulevskaya A.V., Smolyak D.Y., Spiridonova D.V. Ethynylene-Bridged *para-ortho-para*-Linked Proton Sponge Trimer: Mono- And Tris(tetrafluoroborate) Protic Salts, Crystal Structures, Color Effects, and HCONMe₂/BF₄⁻ Hydrogen-Bond Discrimination // *Cryst. Growth Des.* - 2021. - V. 21(12). - P. 7247.
6. Tonkoglazova D.I., Gulevskaya A.V.,

	<p>Chistyakov K.A., Askalepova O.I. Synthesis, crystal structures and properties of carbazole-based [6]helicenes fused with an azine ring // Beilstein J. Org. Chem. - 2021. - V. 17(1). - P. 11.</p> <p>7. Pozharskii A.F., Gulevskaya A.V., Claramunt R.M., Alkorta I., Elguero Perimidines: A unique π-amphoteric heteroaromatic system // Russ. Chem. Rev. - 2020. - V. 89(11). - P. 1204.</p> <p>10. Gulevskaya A.V. Tonkoglazova D.I., Guchunov A.S., Misharev A.D. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZINE-[5]HELICENE HYBRIDS // Eur. J. Org. Chem. - 2019. - V. 2019(30). - P. 4879.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>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)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы членом</p>	<p>Не являюсь</p>

Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	
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

Официальный оппонент, д.х.н., проф.,
 заведующий кафедрой органической химии
 химического факультета ФГАОУ ВО
 «Южный федеральный университет»

А.В.

/ Гулевская А.В.

Подпись



Гулевская А.В. заверено

Э.А. (Раменова Э.А.)

Отзыв официального оппонента

Гулевской Анны Васильевны *на диссертацию Корженко Кирилла Сергеевича* на тему “Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы. Диссертационная работа Корженко Кирилла Сергеевича - обширное исследование реакционной способности высокополяризованных 4*H*-хроменов, содержащих электроноакцепторную группу в сопряжении с оксивинильным фрагментом. База данных SciFinder на запрос “4*H*-Chromene” выдает 1578 результатов, при этом пик исследований в этой области приходится на 2011-2024 годы (от 65 до 108 публикаций в год). Множество из этих исследований опубликовано в высокорейтинговых научных журналах (*Org. Lett.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Org. Biomol. Chem.*, *RSC Adv.*, *Eur. J. Org. Chem.* и пр.), что свидетельствует о все возрастающем интересе учёных к этой области химии. Действительно, 4*H*-хромены представляют собой важный класс гетероциклических соединений с универсальным биологическим профилем и сравнительно простой структурой. Данный структурный фрагмент встречается во множестве природных соединений, в первую очередь флавоноидах. Производные 4*H*-хромена обнаруживают противораковую, противосудорожную, антимикробную, антихолинэстеразную, противотуберкулезную и противодиабетическую активность.

Полиэлектрофильная природа объектов данного исследования - пуш-пульных 4*H*-хроменов является предпосылкой разнообразия их превращений с участием нуклеофилов различной природы, включая сложные каскадные процессы, иногда трудно предсказуемые и требующие теоретического осмысления. Химическая модификация 4*H*-хроменов создаёт возможность получения новых соединений с практически полезными свойствами.

Исходя из вышеизложенного тематика диссертационной работы К.С. Корженко является актуальной, а результаты этой работы имеют фундаментальное и прикладное значение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа К.С. Корженко представлена на 220 страницах машинописного текста, имеет классическую структуру, включающую введение, литературный обзор (глава 1), обсуждение собственных исследований автора (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), выводы и список использованных источников. Работа содержит 156 ссылок на литературные источники, 125 схем, 16 таблиц и 38 рисунков.

Оценка содержания диссертации. Во *Введении* автор указывает на актуальность выбранной тематики диссертации, убедительно аргументирует необходимость выполненного исследования, формулирует его цели и задачи, а также перечисляет положения, выносимые на защиту.

В *главе 1* диссертации представлен литературный обзор химических свойств β-нитровиниловых эфиров - простейших электронных аналогов (моделей) 4*H*-хроменов, содержащих электроноакцепторную группу в сопряжении с оксивинильным фрагментом (23 стр., 48 ссылок). Обзор хорошо структурирован, в нем последовательно рассмотрены реакции нуклеофильного присоединения, циклоприсоединения и некоторые другие превращения 1-алкокси-2-нитроэтанов и 2-нитрогликалей. Обзор вполне аналитичен и содержит, в основном, ссылки на работы, опубликованные после 2000 года, что позволяет читателю оценить современное состояние исследований в указанной области. На основе этого анализа диссертант делает вывод о том, что β-нитровиниловые эфиры представляют собой активные акцепторы Михаэля, диенофилы и диполярофилы и служат ценными строительными блоками в синтезе органических соединений.

Глава 2 (86 стр.) содержит результаты собственных систематических исследований, посвященных синтезу и изучению свойств 4*H*-хроменов.

В разделе 2.1 представлен синтез объектов исследования – новых производных 4*H*-хроменов и их бензоаннелированных аналогов, содержащих электроноакцепторные ацильные и *n*-нитрофенильные заместители в β-положении к кольцевому гетероатому. Впервые показана возможность использования пуш-пульных β-(диметиламино)-*n*-нитростиролов в качестве диенофилов в реакции Дильса-Альдера с *o*-хинонметидами.

Раздел 2.2 посвящен взаимодействию электронодефицитных 4*H*-хроменов с *N*-нуклеофилами. Реакция Михаэля между хроменкарбальдегидами и вторичными циклическими аминами, сопровождающаяся элиминированием формильной группы, позволила синтезировать 2-аминохромены - структурные аналоги некоторых природных алкалоидов. На примере 2-пиперидинохроменов 26 показана возможность их переаминирования ароматическими аминами. Установлено, что взаимодействие полиэлектрофильных 3-циннамоил-4*H*-хроменов с бензиламинами начинается с селективной нуклеофильной атаки по атому С(2) пиранового кольца, приводящей к его раскрытию и последующей гетероциклизации промежуточных енаминокетонов в дигидропиридоны. В отличие от этого, направленность реакции 4-оксо-4*H*-хромен-3-карбальдегидов, потенциально содержащих три электрофильных центра, с циклическими вторичными и гетероциклическими аминами определяется природой последних и условиями проведения реакции, приводя к образованию 3-(аминометил)хромен-4-онов, ациклических енаминокетонов или 3,3'-(азолилметил)бис(4*H*-хромен-4-онов). В данном разделе также представлены результаты исследования реакционной способности полиэлектрофильного 3-метоксалилпроизводного 4*H*-хромена 16а с бинуклеофильными 2-аминобензимидазолом и *орто*-фенилендиамином. Обсужден механизм наблюдаемых рециклизаций и превращения молекулы 16а в пиримидобензимидазол 36 и хиноксалон 37.

В разделе 2.3 описаны реакции электронодефицитных 4*H*-хроменов с *S*-нуклеофилами. Продемонстрирована биелектрофильная природа 3-метоксалильного производного 4*H*-хромена, взаимодействие которого с бинуклеофильным 2-цианметилбензимидазолом как в присутствии основания, так и в кислой среде приводит к раскрытию пиранового цикла и последующей гетероциклизации в пиридобензимидазолы. Установлено, что реакции электронодефицитных 4*H*-хроменов с *S*-нуклеофилами, предшественниками которых служат соли 2,3-диметилбензотиазолия и 1,2,3-триметилбензимидазолия, протекают неоднозначно. Наиболее интересный результат был получен в реакции 3-нитро-4-арил-4*H*-хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазолия, в которой атом С(2) исходной молекулы присоединял два остатка нуклеофила и был единственным атомом, который сохранялся в структуре продукта. Таким образом, была продемонстрирована способность нитробензохроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в реакции Михаэля.

Далее диссертант показал, что 4*H*-хромены, несущие в положении 3 ацильный заместитель, в условиях основного катализа способны к конденсации с нитроалканами с образованием 3-(β-нитровинил)производных (реакция Анри). Обнаружен любопытный факт - механизм превращения зависит от типа ацильного заместителя: в случае 3-формилпроизводных нуклеофильной атаке подвергается карбонильный атом углерода, в то время как в реакциях других 3-ацилпроизводных реализуется сопряженное присоединение по атому С(2) пиранового цикла с последующей рециклизацией. Метоксалильные производные 4*H*-хроменов не реагируют с нитрометаном, а в условиях реакции Анри (нитрометан, ацетат аммония, нагревание) трансформируются в производные новой гетероциклической системы - дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(1*H*)-она.

В разделе 2.3.3 представлены результаты исследования реакционной способности β-нитрозамещенных бензохроменов по отношению к алкилиденмалонитрилам в основной среде в присутствии окислителя. Установлено, что результат данного взаимодействия зависит от природы используемого пронуклеофила. При наличии в последнем арильного заместителя основным направлением реакции является сужением пиранового цикла и образование дицианоденильных производных бензофурана. При взаимодействии 2-

нитро-1*H*-бензо[*f*]хромена с 2-(1-(адамантан-1-ил)этилиден)малононитрилом параллельно протекает несколько каскадных процессов трансформации первоначального нуклеофильного аддукта, но и в этом случае преимущественно образуются производные нафтофурана. Наибольшую специфику демонстрирует реакция β-нитрозамещенных бензохроменов с 2-(2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малононитрилом, приводящая к образованию ранее неизвестных производных 7,13-дигидроиндено[1,2-*c*]ксантена и его бензоаналогов. Обсуждена структура и механизмы образования продуктов вышеописанных превращений. Исследованы оптические свойства полученных соединений. Установлено, что 2-арилнафто[2,1-*b*]фураны **63** и **57** обладают выраженными флуоресцентными свойствами, квантовый выход флуоресценции в большинстве случаев превышает 0.5 и в случае соединения **63d** достигает значения 0.85. Обнаружена зависимость оптических характеристик от pH среды. Продемонстрирован синтетический потенциал пуш-пульных дицианодинильных производных бензофурана как исходных веществ в синтезе разнообразных гетероциклической молекул - пиридинов и пирролохинолинов.

Самые сложные превращения наблюдались в реакциях β-нитрохроменов с метиленактивными нитрилами (малононитрилом, нитрилами β-кетокислот, цианацетоамидом и *N*-арилцианоацетамидами, 2-(цианометил)-бензимидазолом и -бензотиазолом и др.). Обсуждению этих реакций посвящён самый большой раздел диссертации 2.3.4. Была выявлена зависимость результата реакции не только от природы используемого нуклеофила, но и от условий ее проведения (основание, растворитель, окислитель). Продуктами указанных превращений служили фуорохромены, спиронафтоизоказолы, ациклические производные β-нафтола, образующиеся в результате раскрытия пиранового кольца под действием нуклеофила, или 2-(3-нитро-2*H*-хромен-2-илиден)-2-гетарилацетонитрилы. Отличительной особенностью большинства этих превращений являлось непосредственное участие нитрогруппы в процессах конденсации и спироциклизации. Представленные в этом разделе превращения наиболее ярко отражают потенциал и разнообразие реакционной способности 4*H*-хроменов.

В заключительном разделе 2.4 описано взаимодействие электронодефицитных хроменов с иным типом реагентов, а именно реагентом Козера, проявляющим одновременно свойства электрофила и окислителя. На первый взгляд, это направление исследований не вписывается в общую канву диссертации, однако, фактически реагент Козера, окисляя на первой стадии превращения гетерокольцо, инициирует последующую нуклеофильную атаку растворителя (спирта) или воды (продукта первичного окисления хромена). В некоторых случаях нуклеофильная атака сопровождалась рециклизацией.

Еще раз следует подчеркнуть, что диссертант уделяет особое внимание обсуждению механизмов превращений и структуры продуктов со сложной геометрией. О высоком качестве обсуждения полученных результатов говорит отсылка к 95 литературным источникам.

В *главе 3* диссертации представлены экспериментальные методики синтеза исходных соединений и продуктов их превращений, а также полное описание их физико-химические характеристик. Эта часть работ представлена на 84 стр., т.е. занимает практически ½ часть рукописи, что говорит о большом объеме выполненной синтетической работы и широких границах применимости предлагаемых методов синтеза.

Диссертация написана грамотным научным языком, аккуратно оформлена, практически не содержит опечаток.

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования сомнений не вызывает, так как для доказательства структуры полученных соединений автором грамотно применялись методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса, включая корреляционные методики, масс-спектрометрия высокого разрешения и элементный анализ. Для доказательства строения целевых продуктов достаточно продуктивно и уместно использовался метод рентгеноструктурного анализа. Возможные

механизмы обнаруженных превращений обсуждались в соответствии с теоретическими принципами органической химии.

Научная новизна и практическая значимость. Разработаны методы синтеза ранее неизвестных ацетил-, пивалоил- и метоксалилпроизводных 1*H*-бензо[*f*]хроменов, а также 1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-онов и 2-арил-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-аминов.

Показано, что высокополяризованные 4*H*-хромены, содержащие электроноакцепторные заместители в положении 3 (ацильные, *n*-нитрофенильные, нитрильные, NO₂ и др.), являются активными акцепторами Михаэля, способными участвовать в реакциях с разнообразными *N*- и *C*-нуклеофилами в качестве моно- и полиэлектрофильных субстратов. При этом наличие донорного гетероатома пиррольного типа в пирановом цикле делает также возможной электрофильную атаку на атом углерода C(3). Превращения высокополяризованных 4*H*-хроменов, в большинстве случаев, носят каскадный характер и нередко сопровождаются раскрытием пиранового кольца и его рециклизацией, в которую вовлекаются либо C(3)-заместители, либо фрагменты нуклеофила.

Установлено, что взаимодействие 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-карбальдегидов с вторичными циклическими аминами приводит к элиминированию формильной группы и образованию бензо[*f*]хроман-3-аминов - аналогов биологически активных природных и синтетических 2-аминохроманов. Предложен способ получения новых *N*-арилхроман-2-аминов путем трансаминирования 2-пиперидинохроманов ароматическими аминами.

Впервые изучено взаимодействие 4-оксо-4*H*-хромен-3-карбальдегидов, потенциально содержащих три электрофильных центра, с циклическими вторичными и гетероциклическими аминами. Показано, что в подобных реакциях указанные субстраты ведут себя как бифункциональные электрофилы, а нуклеофильная атака затрагивает атом C(2) и формильную группу. Взаимодействие полиэлектрофильных 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромена с бинуклеофильными 2-аминобензимидазолом, *орто*-фенилендиамином и 2-цианметилбензимидазолом в основной среде сопровождается раскрытием пиранового кольца и приводит к образованию новых производных имидазо[1,2-*a*]пиримидина, хиноксалин-2(1*H*)-она и бенз[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиридина, соответственно.

На примере взаимодействия 4-арил-3-нитрохроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазолия в присутствии триэтиламина, приводящего к образованию иодида 3-метил-2-[(1*E*,3*Z*)-3-(3-метилбензотиазол-2(3*H*)-илиден)проп-1-ен-1-ил]бензотиазол-3-ия, впервые продемонстрирована способность нитробензохроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в условиях реакции Михаэля.

4*H*-Хромены, несущие в положении 3 ацильный заместитель, в условиях основного катализа введены в реакцию Анри с нитроалканами, в результате получены ранее неизвестные 3-(β-нитровинил)-4*H*-хромены. При использовании в качестве субстратов 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хроменов синтезированы производные новой гетеросистемы бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррола.

Установлено, что взаимодействие 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов с алкилиденмалонитрилами сопровождается сужением пиранового цикла и приводит к образованию индено[1,2-*a*]ксантонов или нафто[2,1-*b*]фуранов в результате сужения пиранового цикла. Продемонстрировано, что наличие в полученных нафтофуранах высокорекреационного электронодефицитного фрагмента аллилиденмалонитрила делает их ценными строительными блоками в синтезе разнообразных гетеро- и карбоароматических соединений.

Выявлена дивергентность взаимодействия β-нитрохроменов с метиленактивными нитрилами. Показано, что в зависимости от условий синтеза (основание, растворитель, окислитель) и природы используемого нуклеофила, его продуктами служат фурохромены, спиронафтоизоксазолы, ациклические производные β-нафтола или 2-(3-нитро-2*H*-хромен-2-илиден)-2-гетарилацетонитрилы. Отличительной особенностью большинства этих

превращений является непосредственное участие нитрогруппы в процессах конденсации и спироциклизации.

Установлено, что в реакциях с электронодефицитными хроменами реагент Козера, окисляя исходный хромен в катион пирилия, инициирует последующую нуклеофильную атаку растворителя (спирта) или воды (продукта первичного окисления хромена) на гетерокольцо. В некоторых случаях нуклеофильная атака сопровождается рециклизацией.

Изучены оптические свойства полученных соединений, выявлены перспективные для дальнейшего исследования флуорофоры (пуш-пульные (*E*)-2-(3-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)-1-арилаллилиден)малонитрилы и 4-арил-2-амино-4-(нафто[2,1-*b*]фуран-2-ил)изофталонитрилы). Наличие в синтезированных диссертантом соединениях кислород- и азотсодержащих гетероциклических структурных фрагментов, встречающихся в природных и биологически активных соединений, определяет перспективность исследования их фармакологических свойств.

Апробация работы и публикации. Результаты работы Корженко К.С. опубликованы в авторитетных международных химических журналах *Organic Letters*, *Synthesis*, *Mendeleev Communications*, *Химия гетероциклических соединений (Chemistry of Heterocyclic Compounds)* и прошли апробацию на научных конференциях различного уровня. Содержание диссертации соответствует содержанию автореферата и отражено в девяти статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, а также 11 тезисах докладов на научных конференциях (5 устных и 6 постерных докладов).

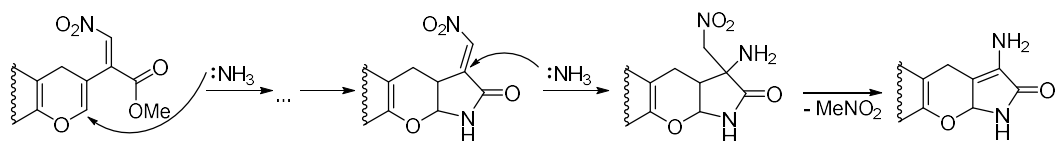
При чтении диссертации и автореферата возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. Предваряющий обсуждение результатов литературный обзор посвящён химическим свойствам β-нитровиниловых эфиров - простейших электронных аналогов (моделей) 4*H*-хроменов, содержащих нитрогруппу в сопряжении с оксивинильным фрагментом. К сожалению, обзор не даёт представление о реакционной способности 4*H*-хроменов, содержащих другие электроноакцепторные группы.

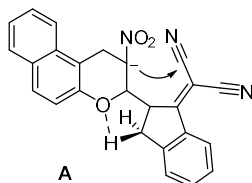
Во Введении диссертант справедливо отмечает, что “полиэлектрофильная природа пуш-пульных 4*H*-хроменов во многих случаях ставит проблему селективности превращений с участием моно-и бинуклеофилов, а также амбифильных реагентов, что объясняется недостаточностью накопленных знаний об их реакционной способности”. Именно поэтому исследования в этой области требуют системы для выявления каких-либо закономерностей. С этой точки зрения мне непонятно, почему диссертант изучал, например, реакции β-карбонилзамещенных хроменов с циклическими вторичными алифатическими и ароматическими аминами, в случае 3-циннамоил-4*H*-хроменов исследовал взаимодействие с бензиламинами, а далее перешел к реакциям 3-метоксалилхроменов с *N,N*-бинуклеофилами. На этом пути трудно выявить закономерности реакционной способности. Возможно поэтому в диссертации не сформулированы какие-либо общие закономерности выполненных превращений.

2. На стр. 57-58 сказано, что соединения, содержащие хромоморфный тиацианиновый фрагмент могут быть использованы как красители, рН сенсоры, флуоресцентные метки и зонды. Это обстоятельство используется как мотивация к изучению реакций электронодефицитных 4*H*-хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазолия. При этом оптические свойства продуктов этих превращений - глубоко окрашенных соединений **41** почему-то не обсуждаются. Проводились ли соответствующие исследования?

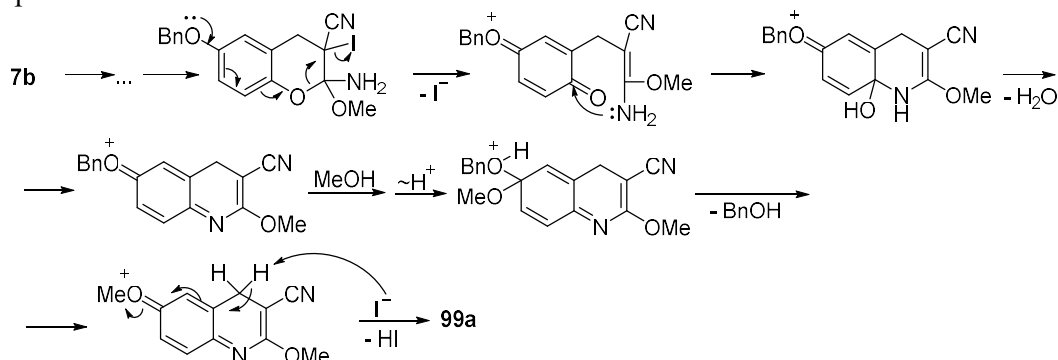
3. Согласно предложенному диссертантом механизму, описанное на стр. 68 превращение метоксалильных производных **16** в дигидробензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пиррол-9(1*H*)-оны **47** протекает без участия нитрометана. Как объяснить, что в отсутствии нитрометана реакция вовсе не протекает? Не означает ли это, что интермедиатом превращения служит все-таки нитровинильное производное ?



4. На с.79 диссертации представлен механизм образования соединения **58**, согласно которому интермедиат **C**, по сути, служит окислителем - акцептором гидрид-иона из предшественника продукта **56** (дигидробензофурана). В этой связи возникает вопрос: Проводили ли реакцию 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хромен с 2-(1-(адамантан-1-ил)этилиден)малоннитрилом в отсутствии окислителя?
5. Не связана ли специфика реакции β-нитрозамещенных бензохроменов с 2-(2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малоннитрилом с образованием внутримолекулярной водородной связи С-Н...О типа в интермедиате **A** (схема 45)? Подобная ВВС фиксирует геометрию, благоприятную для протекания внутримолекулярной нуклеофильной атаки на CN-группу.



6. Механизм, представленный на схеме 78, кажется излишне усложненным за счёт участия ИОТs на промежуточных стадиях. Не менее логичным представляется следующий вариант:



Необходимо отметить, что замечания и вопросы носят лишь частный или дискуссионный характер и не умаляют научной новизны и практической значимости результатов, полученных в диссертационном исследовании Корженко К.С.

Заключение

Считаю, что диссертационное исследование К.С. Корженко соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) в следующих пунктах: выделение и очистка новых соединений, открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Диссертационное исследование К.С. Корженко “Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов”, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение - разработка методов синтеза и исследование реакционной электронодефицитных 4*H*-хроменов с целью получения новых типов гетероциклических молекул с практически полезными свойствами. По актуальности поставленных задач, научной новизне, достоверности, теоретической и

практической значимости, степени обоснованности выводов, объёму выполненных исследований диссертационная работа “Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов” соответствует требованиям п.п.9-14 “Положения о порядке присуждения учёных степеней”, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Корженко Кирилл Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.


Я, Гулевская Анна Васильевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.092.01, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Гулевская Анна Васильевна, профессор
доктор химических наук по специальности 1.4.3. (02.00.03) Органическая химия
заведующая кафедрой органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ)

Почтовый адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Р. Зорге, д. 7, химический факультет ЮФУ
Телефон: +7 928 197 20 78
Электронный адрес: agulevskaya@sfedu.ru

Дата 5 ноября 2024 г.

 (А.В. Гулевская)

Подпись А.В. Гулевской заверяю

Декан химического факультета ЮФУ, к.х.н.



Е.А. Распопова