

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

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Андрей Борисович Колдобский, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Платонова Дмитрия Николаевича на тему: «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» на соискание ученой степени доктора 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. _____ удостоверяю
Ученый секретарь Гулакова Е.Н.



16 апреля 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Платонова Дмитрия Николаевича
 «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе
 электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства
 и химические превращения» по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени доктора химических наук

Фамилия, имя, отчество	Колдобский Андрей Борисович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Без ученого звания
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	Лаборатория тонкого органического синтеза №109
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 (499) 135-92-02
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. А.В. Koldobskii, S.M. Morozova, O.S. Shilova, Yu.V. Dankov, S.K. Moiseev, <i>J. Fluor. Chem.</i>, 2024, 273, 110236. 2. А.В. Koldobskii, O.S. Shilova, O.I. Artyushin, M.V. Zelentsova, S.K. Moiseev, <i>J. Fluor. Chem.</i>, 2023, 72, 2765. 3. А.В. Koldobskii, O.S. Shilova, A.A. Druzina, <i>ИНЭОС OPEN</i>, 2023, 3.

	<p>4. A.B. Koldobskii, O.S. Shilova, S.A. Glazun, I.V. Sandulenko, <i>Russ. Chem. Bull.</i>, 2022, 71, 2224.</p> <p>5. A.B. Koldobskii, O.S. Shilova, O.I. Artyushin, N.D. Kagramanov, M.V. Zelentsova, S.K. Moiseev, <i>J. Fluor. Chem.</i>, 2020, 231, 1.</p> <p>6. A.B. Koldobskii, et al. <i>Russ. Chem. Rev.</i>, 2019, 88, 425.</p>
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

Подпись д.х.н.
Ученый секретарь Тулакова Е. Н.
дата 16.04.2024 г



 ПОДПИСЬ Колдобский /.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Платонова Дмитрия Николаевича «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Циклогептатриены являются давно известным и хорошо изученным классом органических соединений, проявляющих разноплановую реакционную способность и вступающих во взаимодействие с широким кругом субстратов, особенно хорошо известны их реакции Дильса-Альдера с электронодефицитными ацетиленами и алкенами, в которых циклогептатриены реагируют в норкарадиеновой форме с образованием трициклических продуктов [4+2]-циклоприсоединения, несущих циклопропановый фрагмент.

Другим важным направлением химии циклогептатриенов является их превращение в катионы тропилия, являющимися электрофильными ароматическими соединениями, вступающими в реакции с самыми различными нуклеофилами.

Значительно меньше изучены циклогептатриены, несущие электроноакцепторные заместители, а также анионы, образующиеся при их депротонировании. Важно отметить, что такие анионы относятся к антиароматическим системам, что должно понижать их устойчивость и повышать реакционную способность. До сих пор были известны лишь некоторые представители этого очень интересного класса соединений и практически отсутствовал общий метод их синтеза.

Диссертационная работа Платонова Д. Н. посвящена как раз разработке новых универсальных методов синтеза циклогептатриенов с несколькими электроноакцепторными заместителями, дальнейшему изучению их химических и физико-химических свойств и использованию в качестве полезных многоцелевых реагентов в органическом синтезе.

На первом этапе работы диссертант исследовал три подхода к синтезу полизамещенных электроноакцепторных циклогептатриенов, два из которых оказались успешными, тогда как третий не привел к успеху. Первый из них заключается в красивой конденсации алкенилпиридиниевой соли, полученной из броммалеата и пиридина, с N-

(метоксикарбонилметил)пиридинийбромидом, в присутствии избытка пиридина. Превращение носит каскадный характер и в одну стадию приводит к гепта(метоксикарбонил)циклогептатриену (ГМЦГ) с выходом 50 %, причем выход существенно зависит от условий реакции и растворителя. Интересно, что использование четвертичных солей, образованных метилбромацетатом и пиразолами или триазолами, не приводит к успеху.

Второй метод включает реакцию Дильса-Альдера циклопентадиенонов, несущих сложноэфирные и фенильные группы, с замещенными циклопропенами. Образующиеся циклоаддукты претерпевают экструзию окиси углерода с образованием полизамещенных акцепторных циклогептатриенов. Модификацией данного превращения является использование винилдiazоэфиров вместо циклопропенов. Это позволило расширить синтетические возможности метода и синтезировать циклогептатриены с трифторметильными и нитрильными группами. Третий метод, включающий обращенную реакцию [4+2]-циклоприсоединения с участием тетраэненов, не привел к успеху.

На втором этапе диссертант исследовал одну из важнейших физико-химических характеристик, полученных циклогептатриенов - их С-Н кислотность. Было установлено, что они проявляют свойства относительно сильных кислот и полностью депротонируются даже третичными аминами. Трет-бутилат калия образует с ГМЦГ высокоплавкую соль (ГМЦГ-К), устойчивую при хранении, которая вместе с ГМЦГ далее явились основными объектами исследования диссертации. Кроме того, было показано, что кислотность сильно зависит от заместителей в цикле, при этом наиболее сильное ацидифицирующее влияние оказывает цианогруппа и пиридиниевый заместитель, связанный с циклом атомом азота.

Наиболее объемный и существенный раздел диссертационной работы включает изучение реакционной способности ГМЦГ и ГМЦГ-К. В этом разделе первоначально были исследованы реакции восстановления ГМЦГ. Было показано, что его гидрирование над палладием на угле дает смесь трех изомеров, из которой удается выделить с выходом 60 % один продукт, содержащий четыре карбметоксигруппы у одинарных С-С-связей, находящиеся в цис-положении относительно друг друга. Восстановление ГМЦГ боргидридом натрия приводит к стереоселективному образованию бициклического соединения, содержащему конденсированные пятичленный и четырехчленный циклы.

Большой интерес представляет изучение нуклеофильных свойств ГМЦГ-К, которые должны быть тесно связаны с основностью этого реагента. Было найдено, что иодистый метил, при кипячении в ацетонитриле алкилирует анионный центр в ГМЦГ-К, с высоким

выходом образуя соответствующее метилированное соединение. Реакция с бромистым аллилом протекает в совершенно ином направлении- алкилирующий реагент первоначально фиксирует ГМЦГ-К в норкарадиеновой форме, причем нагревание полученного продукта приводит к внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера с образованием весьма интересного полициклического соединения, содержащего шесть сложноэфирных групп. Далее автор переходит к изучению реакций ГМЦГ-К с электрофилами значительно более сложной природы- с катионами тропилия, пирилия и тиопирилия. Все эти многостадийные каскадные процессы начинаются со стадии присоединения углеродного центра электрофила с анионным углеродным центром ГМЦГ-К или, что более вероятно, с анионным центром его норкарадиеновой формы. В пространственной структуре образующихся интермедиатов полисопряженная акцепторная система фрагмента ГМЦГ оказывается пространственно сближенной с донорной сопряженной системой остатка тропилия, пирилия или тиопирилия. Данное обстоятельство приводит к легкому протеканию внутримолекулярных реакций циклоприсоединения, приводящих к сложным полициклическим структурам, в некоторых случаях несущим дополнительно сопряженную диеновую систему, способную к реакциям Дильса-Альдера. Так, аддукт ГМЦГ-К и тропилия в жестких условиях реагирует малеимидом и эфиром ацетилендикарбоновой кислоты, достраивая структуру сложных уникальных карбоциклических систем. В случае аддукта тиопирилия первоначально образующийся аддукт был циклизован фотохимически по схеме [2+2]-циклоприсоединения с образованием полициклического серусодержащего соединения. Трифенилциклопропилий катион также фиксирует ГМЦГ-К в норкарадиеновой форме, после чего следует трехстадийный каскадный процесс, приводящий к специфическому полизамещенному трициклу.

Другим важным классом электрофилов, вступающих в реакцию с ГМЦГ-К явились диазосоединения. Как и во многих предыдущих случаях, терминальный электрофильный атом азота диазогруппы присоединяется к анионному центру трехчленного цикла норкарадиена, дальнейшая перегруппировка дает аддукт формального присоединения нитрилимину к бензольной ароматической системе. Как и следовало ожидать, такие аддукты при нагревании диссоциируют на акцепторное ароматическое соединение и нестойкий нитрилимин, являющийся активным диполем в реакциях [3+2]-циклоприсоединения. Этот новый метод генерации нитрилиминов и их дальнейшие превращения диссертант успешно использовал для построения разнообразных

пятичленных азотистых гетероциклов с различными заместителями.

Значительный интерес представляют также реакции галогенирования ГМЦГ-К. Как и следовало ожидать, хлорирование и бромирование протекает очень быстро, о чем можно судить по обесцвечиванию раствора аниона, и дает соответствующее галогенированное соединение. Важно, что диссертанту удалось синтезировать и фторированный ГМЦГ посредством реакции ГМЦГ-Вг с фторидом серебра.

Продолжая изучение химических свойств ГМЦГ и ГМЦГ-К, автор переходит к их реакциям полярного [3+2]- циклоприсоединения, используя в качестве электрофильных диполей сульфонил- и ацилазиды. Было установлено, что ГМЦГ и ГМЦГ-К проявляют совершенно различную реакционную способность в этих превращениях. Так, ГМЦГ вообще не реагирует с азидами в данных условиях, тогда как ГМЦГ-К легко образует нестойкие [3+2]-циклоаддукты, которые спонтанно претерпевают экструзию азота и еще три последующих каскадных превращения, приводящих циклопентадиенильным солям калия, в которых анионная ароматическая система сопряжена с С=C-связью, дополнительно сопряженной с двумя сложноэфирными и сульфоиламидной функциями. Анализируя столь значительное различие в реакционной способности ГМЦГ и ГМЦГ-К, автор объясняет его меньшими пространственными затруднениями и большей поляризацией С=C-связи в ГМЦГ-К, что представляется далеко не бесспорным суждением. Важно отметить, что полученные калийные соли полизамещенных циклопентадиенов легко вступают в реакции азосочетания с солями диазония с образованием нового класса интересных красителей, в которых частота оптического поглощения варьируется заместителями в бензольном цикле, и которые могут найти практическое применение.

Однако, по-видимому, наиболее интересными и многоплановыми превращениями ГМЦГ и ГМЦГ-К явились их внешне простые реакции с первичными аминами. На первом этапе имеет место присоединение амина одним N-H протоном к электроноакцепторной С=C-связи по Михаэлю, причем дальнейшая судьба интермедиата зависит от полярности растворителя: в малополярных растворителях оставшийся N-H протон аминогруппы внутримолекулярно присоединяется к еще одной С=C-связи с образованием полизамещенных тропенов. В полярных растворителях происходит размыкание цикла по аналогии с ретроальдольной конденсацией, а при подкислении реакционной смеси имеет место рециклизация по сложноэфирной группе, приводящая к двум стереоизомерным пиридонам. Интересно, что ГМЦГ-К, имеющий отрицательный заряд цикла и иные зарядовые характеристики, тоже легко присоединяет первичные амины, после чего следует

та же последовательность превращений. Диссертант предполагает, что и в случае реакции нейтрального ГМЦГ, на первом этапе происходит протонный перенос с образованием аниона ГМЦГ, который дальше дает пиридон. Очень важно, что образующиеся пиридоны, несущие С-Н кислотный центр в боковой цепи, сами являются перспективными циклизующими реагентами. При обработке основаниями происходит депротонирование этого центра и повторная циклизация, приводящая к полизамещенным изохинолонам.

Другой весьма перспективной возможностью использования ГМЦГ в той же последовательности превращений является использование полифункциональных первичных аминов, таких как этаноламин, этилендиамин, ацилгидразины, фенилендиамин и др. Использование этих соединений многократно расширяет массив синтезируемых азотистых гетероциклов. Например, реакция с этаноламином также начинается со стадии циклизации по аминогруппе, после чего следует повторная циклизация по гидроксильной и сложноэфирной группам, дающая конденсированные пиридолактоны, также сохраняющие С-Н кислотный центр в боковой цепи, что обеспечивает построение еще одного приконденсированного цикла к уже имеющейся системе. Аналогично реагирует и этилендиамин, дающий сложные конденсированные лактоны. Д. Н. Платонов изучил и другие возможности сложных циклизаций с участием ГМЦГ, а также возможные методы функционализации полученных гетероциклов. Таким образом, диссертанту удалось наглядно раскрыть возможности ГМЦГ и ГМЦГ-К в качестве перспективных гетероциклизирующих реагентов.

Заключительная часть диссертации посвящена изучению оптических свойств полученных поликонденсированных гетероциклов и связи этих оптических свойств с кислотностью и степенью сопряжения функций в молекулах.

По ходу выполнения диссертационной работы диссертант широко применяет все новейшие физико-химические методы исследования, что строго обеспечивает достоверность полученных результатов. Особо следует отметить, что в диссертации во многих случаях единственным возможным методом идентификации соединений является РСА, и автор успешно справляется с этой сложной задачей. Кроме того, некоторые соединения выделены в маслообразном состоянии и количествах всего несколько миллиграммов, что также сильно затрудняет их идентификацию даже методом ЯМР, однако и тут диссертант достигает успеха.

Таким образом, диссертационная работа Д.Н. Платонова представляет собой комплексное научное исследование, выполненное на хорошем теоретическом и

экспериментальном уровне. Разработаны новые надежные методы синтеза электроноакцепторных замещенных циклогептатетраенов, проведено определение их С-Н кислотности и тщательно изучены их химические свойства, такие как реакции с алкилирующими реагентами, реакции циклоприсоединения и их использование в качестве гетероциклизирующих реагентов, что свидетельствует о высокой степени новизны проделанного исследования.

Литературный обзор исчерпывающе описывает методы электрохимического циклопропанирования и читается с большим интересом.

Автореферат и имеющиеся научные публикации автора точно отражают содержание диссертации.

Несмотря на общую положительную оценку, к диссертационной работе Д.Н. Платонова имеются некоторые замечания: 1. Во многих местах диссертации и автореферата автор утверждает, что молекула ГМЦГ-К содержит совершенно разные по своей природе циклические С=С-связи - три циклических атома углерода делокализуют анионный центр, т.е. представляют собой фрагмент алильного аниона, тогда как четыре других образуют сопряженную диеновую систему с четырьмя сложноэфирными группами. Такое суждение часто встречается и при обсуждении реакционной способности ГМЦГ-К. Согласно такой трактовке, зарядовые и орбитальные характеристики этих атомов углерода и образованных ими С=С-связей должны быть различны. Действительно, согласно данным РСА, циклические атомы углерода и углероды карбоксильных групп в молекуле ГМЦГ-К неэквивалентны. Однако это не значит, что это же будет иметь место и в растворе. Молекула ГМЦГ-К имеет плоскость симметрии перпендикулярную плоскости молекулы, из чего следует что в цикле должно содержаться четыре разных атома углерода и четыре разных карбонильных группы (если суждения автора верны). Однако, согласно данным ЯМР ^{13}C (стр. 154), полученным в растворе ГМЦГ-К в CDCl_3 , все циклические углероды дают в спектре только один сигнал, а не четыре, причем то же самое относится к карбонильным и метоксильным углеродам. Совпадение хим. сдвигов сигналов в таком количестве совершенно исключено, и это обстоятельство ставит под большое сомнение утверждение диссертанта о строении ГМЦГ-К в растворах. Плохо и то, что нигде в диссертации и автореферате не обсуждаются эти данные ЯМР ^{13}C . 2. При измерении и сравнении величин РК_A полученных акцепторных циклогептатетраенов, автор почему-то относит эти величины к анионным формам этих соединений, хотя РК_A всегда приводятся только для недиссоциированных форм (стр. 69). Ни в таблице, ни в тексте нет прямого

указания, в каком растворителе проводились измерения, таблица данных RK_A нарисована небрежно, нет сравнения этих величин с величинами для хорошо известных кислот (малоновый эфир, циклопентадиен, карбоновые кислоты и др.). 3. Хотя диссертант синтезировал около десятка новых акцепторных циклогептатетраенов, в дальнейшем он изучает химические свойства только ГМЦГ и ГМЦГ-К. Объясняя это обстоятельство (стр. 72), автор указывает, что остальные представители этого ряда проявляют недостаточную активность из-за низкой $S-N$ кислотности или легко окисляются. Данное суждение является ошибочным - чем выше основность анионного центра, тем выше реакционная способность, а если соединение легко окисляется, то можно работать в инертной атмосфере. Таким образом, такое объяснение сужения круга исследования не является корректным. 4. Диссертация содержит изъяны, связанные с изложением и оформлением материала, неверно составленные предложения, ошибки в схемах и тексте. Например, в литературном обзоре (стр. 32, 33) автор приводит схемы превращения, очень близкие его методу получения ГМЦГ. Однако схемы приведены с максимальной экономией бумаги и с таким количеством сокращений и специальных символов, что воспринимать материал становится трудно. На стр. 53-54 приводятся пространственные рассуждения о синтезе ГМЦГ и его аналогов, приводится ряд полученных структур, далее идет утверждение, что этот метод новый, а структуры весьма перспективны, после чего обсуждение внезапно прерывается и следует утверждение, что эта часть не относится к предмету диссертации. В таком случае этот фрагмент текста следовало вообще удалить. При описании нового метода генерации 1,3-диполей и их реакций циклоприсоединения (стр. 95) диссертант целую страницу обсуждает их строение, хотя эту информацию можно почерпнуть из учебников по органической химии. Ошибки в построении предложений, смысловые неточности и др. - стр. 76, 77, 73, 72, 58, 46, 45, 113. На первой странице автореферата автор местами забегаёт вперед и трижды описывает полученные объекты и результаты как "не имеющие аналогов", что вряд ли можно считать корректной естественнонаучной формулировкой.

Однако очевидно, что приведённые замечания не меняют общей положительной оценки трудоемкого фундаментального исследования, выполненного Д.М. Платоновым. Полученные результаты представляют большой теоретический интерес в области химии антиароматических соединений, вносят существенный вклад и открывают новое направление в химии гетероциклических соединений и могут быть практически использованы органиками в различных областях органического синтеза. Сложный характер выполненных исследований и объяснение наблюдаемых явлений демонстрируют

высокий квалификационный уровень диссертанта.

Таким образом, диссертационная работа Д.Н. Платонова по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник Лаборатории тонкого органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН),
доктор химических наук, специальность:
02.00.03 – органическая химия (1.4.3. Органическая химия),

 **КОЛДОБСКИЙ Андрей Борисович**

13 мая 2024 г.

Адрес организации:

119334, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, стр. 1

Телефон: 8 (499) 135-93-14

E-mail: andikineos@rambler.ru

Собственноручную подпись КОЛДОБСКОГО Андрея Борисовича удостоверяю.

Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
кандидат химических наук



Е. Н. Гулакова

13 мая 2024 г.