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, Котовщиков Юрий Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Соколовой Алены Дмитриевны на тему: «Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов», 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 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-dissertaczionnyix-sovetov с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

К.х.н., с.н.с. кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Ю.Н. Котовщиков

12 ноября 2025 г.

Личную подпись Котовщикова Ю.Н.
ЗАВЕРЯЮ:
Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ Калустина Т.А.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Соколовой Алены Дмитриевны на тему «Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Фамилия, имя, отчество	Котовщиков Юрий Николаевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Кандидат химических наук. 02.00.03 - Органическая химия, 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений
Учёное звание	без учёного звания
Занимаемая должность	Старший научный сотрудник
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Кафедра органической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Веб-сайт	https://www.chem.msu.ru/
Телефон	8 (495) 939-53-10
Адрес электронной почты	kotovshchikov@org.chem.msu.ru

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 10 публикаций)	1. Easy access to 5-cyanotriazoles via Pd-catalyzed cyanation of 5-iodotriazoles / R. N. Galashev, G. V Latyshev, Y. N. Kotovshchikov [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2025. – Vol. 23. – № 19. – P. 4725-4729. DOI: 10.1039/D5OB00356C 2. Access to Bicyclo[3.1.0]hexane and Cyclopenta[c]pyrazole Scaffolds via Solvent-Directed Divergent Reactivity of 5-Iodotriazoles / X. A. Barashkova, A. G. Gevondian, G. V Latyshev [et al.] // Organic Letters. – 2024. – Vol. 26. – № 45. – P. 9625-9630. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c03082 3. Divergent cyclization of 2-(5-iodo-1,2,3-triazolyl)benzamides toward triazole-fused lactams and cyclic imidates / Y. N. Kotovshchikov, S. S. Tatevosyan, G. V Latyshev [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47. – № 26. – P. 12239-12247. DOI: 10.1039/D3NJ01264F 4. Copper-catalyzed deacetonative Sonogashira coupling / Y. N. Kotovshchikov, A. A. Binyakovsky, G. V Latyshev [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2022. – Vol. 20. – № 38. – P. 7650-7657. DOI: 10.1039/D2OB01267G 5. Domino assembly of dithiocarbamates via Cu-catalyzed denitrogenative thiolation of iodotriazole-based diazo precursors / Y. N. Kotovshchikov, R. H. Sultanov, G. V Latyshev [et al.] // Organic &

	Biomolecular Chemistry. – 2022. – Vol. 20. – № 29. – P. 5764-5770. DOI: 10.1039/D2OB00909A 6. Annulation-Triggered Denitrogenative Transformations of 2-(5-Iodo-1,2,3-triazolyl)benzoic Acids / V. A. Voloshkin, Y. N. Kotovshchikov, G. V Latyshev [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2022. – Vol. 87. – № 11. – P. 7064-7075. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00235 7. Domino Construction of Benzoxazole-Derived Sulfonamides via Metal-Free Denitrogenation of 5-Iodo-1,2,3-triazoles in the Presence of SO2 and Amines / A. G. Gevondian, Y. N. Kotovshchikov, G. V Latyshev [et al.] // The Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 86. – № 8. – P. 5639-5650. DOI:10.1021/acs.joc.1c00115
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 экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования 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 дисертационного исследования?	Не являюсь

_____/Котовщиков Ю.Н.

12 ноября 2025 г.

Личную подпись Котовщикова Ю.Н.
ЗАВЕРЯЮ:
зам. Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ Капустина Т.А.

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Соколовой Алены Дмитриевны
«СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И УНИКАЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИДОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Химия ненасыщенных семичленных карбоциклов успешно развивается на протяжении многих лет и привлекает всё большее внимание специалистов в области органической и медицинской химии. Одна из причин этого интереса заключается в том, что данный структурный фрагмент встречается в ряде природных соединений, проявляющих ценные фармакологические свойства. Помимо этого, семичленные циклические полиены используются в синтезе различных типов координационных соединений, обладающих уникальной структурой и свойствами. Стоит также отдельно отметить, что исследование циклогептатриенов неразрывно связано с фундаментальными вопросами ароматичности и антиароматичности, являющимися важными понятиями теоретической органической химии.

Задачи, поставленные в ходе диссертационного исследования Соколовой Алены Дмитриевны, связаны с развитием подходов к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов, исследованием их строения, реакционной способности и возможного синтетического применения. Выбранное направление находится в русле современных тенденций развития органической химии и является весьма актуальным.

Диссертация Соколовой А.Д. построена традиционным образом и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка публикаций по работе и списка цитируемой литературы (185 источников). Материал диссертации изложен на 127 страницах.

Во **введении** изложено убедительное обоснование актуальности темы исследования и охарактеризована степень ее разработанности, сформулирована цель работы, аргументированы ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость. **Литературный обзор** посвящен реакционной способности циклогептатриенов. В отдельных разделах кратко, но достаточно полно описана химия наиболее изученных соединений данного типа, а именно тропилидена, катиона тропилия, тропона и трополона. Электронодефицитные циклогептатриены являются на настоящий момент существенно менее изученными, и собранный материал составлен, в основном, из публикаций научного коллектива лаборатории, в которой выполнялась диссертационная работа Соколовой А.Д. В литературном обзоре прослежены тенденции по изменению реакционной способности

циклогептатриенов в зависимости от заместителей в цикле, что является ключевым аспектом для данной работы. В целом, обзор изложен доступным языком и даёт достаточно полное представление о предшествующих исследованиях в рамках выбранной темы.

Обсуждение результатов состоит из четырёх частей. Первая часть описывает исследование подходов к синтезу целевых циклогептатриенов. С помощью реакции циклопропенов с циклодиенами на примере тетра(метоксикарбонил)циклопентадиенона и метилкумалата получены продукты, содержащие от 2 до 5 электроноакцепторных заместителей в цикле. Следует особо отметить очень широкое использование квантовохимических расчётов на всех этапах исследования как для анализа и предсказания тенденций изменения реакционной способности, так и для более достоверной интерпретации физико-химических характеристик полученных соединений. В ходе работы предложена и реализована новая стратегия каскадной сборки циклогептатриенового кольца с шестью и семью электроноакцепторными заместителями по схеме C3+C2+C2 (конденсация/циклизация), исходя из триметилаконитата или диметилглутаконата и двух эквивалентов дибромма леата. Установлены границы применимости разработанной ранее схемы «C1 + 3 C2» синтеза электронодефицитных циклогептатриенов и уточнен механизм данного процесса. Показано, что этот путь эффективен только при использовании илидов пиридиния и сульфония в качестве C1-компонента в реакции с броммалеатом.

Во второй части изложены результаты исследования CH-кислотности широкой серии циклогептатриенов. Проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов и теоретических данных, проанализировано влияние электронных и стерических факторов заместителей в цикле. Третья часть посвящена исследованию строения циклогептатриенильных анионов квантовохимическими методами для оценки вклада антиароматической дестабилизации.

В четвертой части работы исследуется реакционная способность полученных электронодефицитных циклогептатриенов. В частности, по аналогии с ранее исследованным соединением, содержащим 7 сложноэфирных групп, метод получения изохинолонов распространён на впервые синтезированный гекса(метоксикарбонил)-циклогептатриен. Исследованы фотофизические свойства полученных гетероциклов. Наиболее интересным результатом работы является обнаружение нового необычного процесса – нуклеофильного замещения в циклогептатриенах цвиттер-ионного строения. Исследован механизм данного процесса и убедительно продемонстрированы его широкие синтетические возможности и применимость к различным *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилам.

В **экспериментальной части** описаны подробные методики проведенных экспериментов по синтезу и очистке целевых соединений. Выделенные продукты реакций охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^{1}H и ^{13}C, элементный состав впервые полученных веществ подтверждён данными масс-спектрометрии высокого разрешения. Строение ряда соединений исследовано с помощью рентгеноструктурного анализа. Экспериментальный материал изложен четко и грамотно структурирован, что подтверждает достоверность полученных в ходе исследования результатов. **Автореферат** диссертации полностью отражает содержание работы.

Научная новизна исследования, а также его **теоретическая и практическая значимость** могут быть сформулированы в виде следующих основных пунктов. Существенно расширены синтетические подходы к электронодефицитным циклогептатриенам. В частности, впервые получен гекса(метоксикарбонил)-циклогептатриен, а также ряд необычных соединений цвиттер-ионного строения, изучены их химические свойства. Проведено подробное исследование стабильности циклогептатриенид-анионов как экспериментальными, так и теоретическими методами. Обнаружен новый тип реакций — нуклеофильное замещение в антиароматическом ряду при взаимодействии с широким кругом *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов.

Представленные в работе Соколовой А.Д. положения и выводы обоснованы, подтверждены обширным и грамотно структурированным экспериментальным материалом и не вызывают сомнений. Состав, структура и чистота полученных соединений подтверждены необходимым набором физико-химических методов. Вся экспериментальная работа выполнена на профессиональном уровне, интерпретация полученных данных проведена корректно. Основные результаты в полной мере изложены в 8 статьях в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК. Работа прошла апробацию в виде 10 докладов на всероссийских и международных конференциях.

По диссертации можно высказать следующие замечания и задать ряд вопросов:

1. Обзор литературы опирается на значительное количество источников, но изложен достаточно кратко. Во многих случаях схемы не содержат важных параметров реакций, таких как растворитель, катализаторы, температура, время, выходы продуктов. В отдельных случаях приводится лишь малозначимая надпись «conditions» (например, схемы 42, 53 и 54). Кроме того, обсуждение результатов начинается с перечисления ряда ссылок [106–124], сопровождаемых кратким комментарием. Возможно, эти работы могли бы дополнить раздел с обзором литературы, в котором их стоило обсудить более подробно.

2. По данным квантовохимических расчетов норкарадиен **57b** стабильнее изомерного циклогептатриена **57a** на 6.76 ккал/моль (рис. 34), однако эти продукты получены в виде равновесной смеси в соотношении 86:14. Является ли существенным, что проведенное моделирование несколько переоценивает относительную стабильность полученных продуктов? Может ли это указывать на не слишком точную оценку активационного барьера для изомеризации? Является ли полученное значение типичным для подобных электроциклических реакций и сильно ли зависит этот барьер от заместителей в цикле?

3. Механизм, представленный на схеме 85, предполагает повторное присоединение по Михаэлю лишь одним концевым атомом углерода пентадиенильного аниона. Имеет ли это какое-то обоснование? Можно ли предполагать, что присоединение происходит илидным атомом углерода, и будет ли в этом случае образовываться конечный продукт **E6**?

4. Соединения **104b**, **104c** и **104d** фигурируют на схеме 105 в обсуждении результатов, однако экспериментальная часть не содержит информации об их синтезе и физико-химических характеристиках. Если эти продукты не были выделены в индивидуальном состоянии и указанные выходы определены только при анализе состава реакционной смеси методом ЯМР, в тексте работы принято делать соответствующую пометку.

5. При описании спектров ЯМР ^{13}C в экспериментальной части было бы полезно указать число эквивалентных ядер, соответствующих определенным сигналам, а также отметить сигналы четвертичных атомов углерода. Кроме того, в случае совпадения химических сдвигов в результате округления стоит указывать дополнительную значащую цифру (к примеру, «128.1, 128.1» для продукта **60**, «137.9, 137.9, … 53.1, 53.1» для продукта **96**, «53.7, 53.7» для продукта **104a**, и др.). В ряде случаев допущена опечатка при указании рабочей частоты прибора при регистрации спектров ЯМР ^{13}C – 300 вместо 75 МГц (для веществ **9a**, **9a'**, **9b**, **9c**, **12**, **13**).

6. Различие теоретической и экспериментальной массы молекулярного иона для соединения **81** слишком велико, что, вероятно, указывает на опечатку в одном из значений.

7. Текстовые примечания на всех схемах реакций приводятся на английском языке. Безусловно, это не мешает восприятию информации, но оформление диссертации выглядело бы более аккуратным при представлении данных в едином стиле на русском языке.

8. Схемы, иллюстрирующие формулы соединений и реакции, содержат опечатки:

– схема 2: стрелка резонанса вместо знака равновесия;

– схема 12: положение двойных связей в структуре **7**;

– схема 16: положение двойной связи в структуре исходного соединения;

– схема 23: перепутан противоион – хлорид вместо тетрафторбората;

– схема 28: непонятно, как в качестве продукта мог получиться стильбен (видимо, пропущен атом азота); ссылка [4] не содержит указанной реакции – возможно, перепутан номер ссылки;

– схема 34: пропущена группа R в исходном соединении;

– схема 43: пропущен фрагмент CH_2 в структуре цианоацетатов;

– схема 49: пропущена OH-группа в структуре **22** (комментарий в тексте тоже неверно описывает структуру продукта);

– схема 59: лишний атом фтора в структуре **41**;

– рис. 10: CH_2O_2Me вместо CO_2Me в структуре **31**;

– рис. 15: CH_2O_2Me вместо CO_2Me в структуре **48**;

– схема 102: пропущен фрагмент CH_2 в структуре **82**;

– рис. 44: пропущены метильные группы на атомах азота; перепутаны цвета двух реакционных путей (метанол и метиламин) в названии рисунка.

9. В тексте встречается ряд неудачных выражений, к примеру, «по типу ретро-Бюхнера» (с. 12), «после снятия аминогруппы» (с. 23), «протекании реакции через переходное состояние, а не присоединение/отщепление» (с. 80).

Приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от данной работы, являющейся законченным исследованием, характеризующимся цельностью и внутренним единством.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости и объёму выполненных исследований диссертационная работа А.Д. Соколовой соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о

присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Соколова Алена Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:
Котовщиков Юрий Николаевич,
кандидат химических наук
(специальности 02.00.03 - Органическая химия,
02.00.08 - Химия элементоорганических соединений),
старший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Подпись Котовщикова Ю.Н. удостоверяю:
И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
доктор химических наук, профессор
Карлов Сергей Сергеевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Наименование организации:
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Химический факультет
Телефон: 8 (495) 939-53-10
Адрес электронной почты: kotovshchikov@org.chem.msu.ru

24 ноября 2025 г.