ИНЭОС
Минобрнауки России
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Тел.: (499) 135-61-66; Факс: (499) 135-50-85;
e-mail: larina@ineos.ac.ru; http://www.ineos.ac.ru
ОКПО 02698683, ОГРН 1027739900264, ИНН/КПП 7736026603/773601001
20.11.25 № 12411-8115/301
на № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.01 ИОХ РАН
Академику РАН
Егорову М.П.

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

В ответ на ваш запрос сообщаем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) дает согласие выступить в качестве ведущей организации по защите 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. Обязуемся представить отзыв на данную диссертацию в сроки, установленные п. 24 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842. Выражаем согласие на публикацию данных об ИНЭОС РАН на сайте ИОХ РАН, а также их хранение и использование в целях, связанных с процедуры научной аттестации.

Отзыв будет готовить заведующий лабораторией металлоорганических соединений (№ 101) д.х.н. Дмитрий Сергеевич Перекалин (dsp@ineos.ac.ru). Сведения об организации и список публикаций близких к теме диссертации прилагается.

Директор ИНЭОС РАН _____ член-корр РАН, Трифонов А.А.

Сведения о ведущей организации

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

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	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Адрес сайта	https://ineos.ac.ru
ОКПО	02698683
ОГРН	1027739900264
ИНН/КПП	7736026603/773601001
E-mail	larina@ineos.ac.ru
Телефон	8 (499) 135-92-02
Структурное подразделение, готовящее отзыв	Лаборатория металлоорганических соединений
Список основных публикаций за последние 5 лет работников подразделения, в котором будет готовиться отзыв	
1. Shvydkiy N. V., Perekalin D. S. Reactions of arene replacement in transition metal complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2020. Т. 411. С. 213238. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213238. 2. Kolos A. V., Nelyubina Yu. V., Sundararaju B., Perekalin D. S . Synthesis of Overloaded Cyclopentadienyl Rhodium(III) Complexes via Cyclotetramerization of *tert* -Butylacetylene // Organometallics. 2021. Т. 40, № 22. С. 3712–3719. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00403. 3. Trifonova E. A., Ankudinov N. M., Chusov D. A., Nelyubina Yu. V., Perekalin D. S. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach // Chem. Commun. 2022. Т. 58, № 47. С. 6709–6712. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00403.	

4. Ankudinov N. M., Nelyubina Yu. V., Perekalin D. S. Planar Chiral Rhodium Complexes of 1,4-Benzoquinones // Chemistry A European J. 2022. T. 28, № 18. C. e202200195. DOI: 10.1002/chem.202200195.

5. Ankudinov N. M., Komarova A. A., Podyacheva E. S., Chusov D. A., Danshina A. A.. Perekalin D. S. Synthesis of chiral boranes *via* asymmetric insertion of carbenes into B–H bonds catalyzed by the rhodium(i) diene complex // Chem. Commun. 2024. T. 60, № 65. C. 8601–8604. DOI: 10.1039/D4CC02969K.

6. Nekrasov R. I., Peganova T.A., Strelkova T.V., Gutsul E. I., Filippov O. A., Belkova N. A., Kalsin A. M. Chloride-Assisted Transfer Hydrogenation of Ketones by Half-Sandwich Rhodium Iminophosphonamide Complexes // ChemCatChem. 2025. T. 17, № 6. C. e202401692. DOI: 10.1002/cctc.202401692.

7. Komarova A. A., Perekalin D. S. Noble Metal versus Abundant Metal Catalysts in Fine Organic Synthesis: Cost Comparison of C–H Activation Methods // Organometallics. 2023. T. 42, № 13. C. 1433–1438. DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00153.

8. Sokolov A. S., Korabelnikova V. A., Ananikov V. P., Michurov D. A., Lozinsky V. I., Perekalin D. S. Photochemically induced formation of adhesive hydrogels from sodium alginate, acrylamide, and iron sandwich complexes // Chem. Commun. 2023. T. 59, № 70. C. 10532–10535. DOI: 10.1039/D3CC03129B.

9. Boym M. A., Pototskiy R. A., Podyacheva E. S., Chusov D. A., Nelyubina Yu. V., Perekalin D. S. Planar-chiral arene ruthenium complexes: synthesis, separation of enantiomers, and application for catalytic C–H activation // Chem. Commun. 2024. T. 60, № 33. C. 4491–4494. DOI: 10.1039/D4CC00181H.

10. Kolos A. V., Nelyubina Yu. V., Godovikova M. I., Perekalin D. S. Synthesis of Cyclopentadienyl Rhodium Catalysts by Co-Cyclization of Two Different Alkynes // Chemistry A European J. 2025. T. 31, № 41. C. e202501793. DOI: 10.1002/chem.202501793.

Сведения верны.
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
к.х.н. _____/ Гулакова Е.Н.

e-mail: larina@ineos.ac.ru
тел. +7 (499) 135-61-6

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова»
Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

_____

« 27 » ноября 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова 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.

Актуальность диссертационной работы

Диссертация Соколовой А.Д. посвящена исследованию производных циклогептатриена, содержащих большое число электроноакцепторных заместителей. Исторически большинство исследований сосредоточены вокруг способности циклогептатриенов с донорными заместителями, которые способны образовывать стабильный ароматический тропилий-катион. Гораздо меньше известно о структурах, имеющих антиароматический характер. Ранее в 2008 году в лаборатории химии диазосоединений ИОХ РАН был получен гепта-(метоксикарбонил)циклогептатриен и его калиевая соль, которая обладает необычной стабильностью и антиароматическим характером. Долгое время этот циклогептатриен являлся единственным представителем этого класса соединений. В диссертационном исследовании Соколовой А.Д. поставлена задача создания новых схем синтеза данных соединений, изучения их строения и реакционной способности. С учетом фундаментальной важности антиароматических систем и их малой исследованности **тема диссертации является актуальной**.

Структура диссертационной работы

Работа Соколовой Алены Дмитриевны построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах, содержит 108 схем, 47 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 185 ссылок.

В литературном обзоре рассмотрены основные реакции циклогептатриенов. Рассмотрены химические свойства тропилидена, тропонов, трополонов, замещенных циклогептатриенов, а также катиона тропилия.

Первая часть обсуждения результатов посвящена разработке новых подходов к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов, а также расширены границы применимости ряда известных методов. Также разработан принципиально новый подход, подразумевающий каскад реакций по синтетической схеме C_3 + $2C_2$. Описано получение нового гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена и ряда производных цвиттер-ионов.

Вторая глава посвящена масштабному исследованию СН-кислотности широкого ряда циклогептатриенид-анионов, а также влиянию характера замещения в них на строение и антиароматичность. Показано, что полученные циклогептатриены обладают высокой СН-кислотностью (pKa достигает 2.2 в случае циклогептатриена с пиридиниевым заместителем и шестью метоксикарбонильными группами).

В третьей части работы исследована реакционная способность полученных циклогептатриенидов по отношению к широкому кругу нуклеофилов и электрофилов. Также представлен новый тип органических реакций – нуклеофильное замещение в антиароматическом ряду. Продемонстрирована уникальная реакционная способность циклогептатриенидных цвиттер-ионов на широком круге *N*-,*S*-,*O*-нуклеофилов.

Новизна полученных результатов и их значимость

В работе предложен и реализован новый подход к синтезу циклогептатриенов на основе каскадной сборки из фрагментов C_3 + C_2 + C_2. Исследовано влияние заместителей на СН-кислотность и стабильность циклогептатриенильных анионов. Обнаружен принципиально новый тип реакций – нуклеофильное замещение в антиароматическом ряду при взаимодействии с широким кругом *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов. Практическая

значимость работы заключается в удобных методах получения ценных полупродуктов органического синтеза. В частности, продемонстрировано, что анион гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена реагирует с аминами давая тетра(метоксикарбонил)-5-гидроксиизохинолоны, обладающие флуоресцентными свойствами.

Обоснованность научных результатов и выводов

Надежность исследований обеспечена обширными экспериментальными данными, подтвержденными физико-химическими методами анализа для определения структуры и чистоты полученных соединений – спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения, спектроскопии поглощения и испускания, а также данными рентгеноструктурного анализа. Выводы, сделанные в ходе исследования, отражают его основное содержание. Достоверность выводов сомнений не вызывает. Автореферат полностью соответствует материалу диссертации.

Апробация работы и публикации

Основные результаты исследования опубликованы в 8 статьях в рецензируемых российских и международных журналах, в том числе в авторитетных изданиях таких как Organic Letters, Chemistry European Journal и Journal of Organic Chemistry. Результаты были также представлены на 10 всероссийских и международных конференциях.

К работе нет принципиальных замечаний, однако можно сформулировать два вопроса:

1. Насколько предложенные методы могут быть использованы для синтеза соединений с меньшим количеством электроноакцепторных групп, которые далеко не всегда необходимы в органических молекулах? В частности, можно ли модифицировать карбоксиметильные группы в полученных продуктах, например, восстановить или гидролизовать и декарбоксилировать?
2. Можно ли для синтезировать целевые молекулы по схеме $C_1 + 3C_2$ из доступного диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (DMAD), основания и нуклеофильного илида C_1, например $CH_2{=}SMe_2$ или его аналогов.

Данные вопросы не влияет на общую положительную оценку работы и никак не касается новизны и достоверности полученных результатов. Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А.

Овичнникова РАН, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов. Таким образом диссертационная работа Соколовой А.Д. «Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов» по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (в ред. Постановлений Правительства РФ от 30.07.2014 N 723, от 21.04.2016 N 335, от 02.08.2016 N 748, от 29.05.2017 N 650, от 28.08.2017 N 1024, от 01.10.2018 N 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 N 1539, от 26.09.2022 N 1690, от 26.01.2023 № 101, от 18.03.2023 № 415, от 26.10.2023 N 1786, от 25.01.2024 N 62, с изм., внесенными Решением Верховного Суда РФ от 21.04.2014 N АКПИ 14-115, Постановлением Правительства РФ от 26.05.2020 N 751). Автор диссертации Соколова Алена Дмитриевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на коллоквиуме лаборатории металлоорганических соединений №101 Института элементоорганических соединений А.Н. Несмеянова Российской академии наук 21 ноября 2025 г.

Заведующий лабораторией металлоорганических соединений ИНЭОС РАН,
доктор химических наук Перекалин Дмитрий Сергеевич

24.11.2025

Подпись д.х.н. Перекалина Д.С. УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь ИНЭОС РАН к.х.н. Гулакова Е.Н.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Телефон: (499) 135-92-02
Электронная почта: larina@ineos.ac.ru
Сайт: https://ineos.ac.ru/