

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., Ширинян В. З. (председатель), д.х.н., Баранин С. В., д.х.н., Старосотников А. М., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Ершовой Анастасии Александровны *«Реакционная способность алленов и монозамещенных циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия»*, (научный руководитель – к.х.н., Борисов Д. Д.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Ершовой А. А. “Реакционная способность алленов и монозамещенных циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы исследования. Одним из основных требований современной органической химии является возможность синтеза сложных функционализированных структур из доступных веществ за минимальное число стадий. Одним из удобных субстратов для этих реакций являются донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ), которые являются хорошо известными строительными блоками, эффективно применяемые в полном синтезе различных биологически активных соединений. В настоящее время большой интерес исследователей вызывает изучение реакционной способности 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК) как наиболее распространенного и доступного класса ДАЦ. Как правило, основным инструментом для конструирования соединений, содержащих пяти-, шести- и семичленных карбо- и гетероциклические структуры, являются активируемые кислотами Льюиса реакции формального циклоприсоединения АЦДК к различным соединениям, содержащим кратные связи. Такие реакции

используются, в том числе, для синтеза природных соединений и фармсубстанций.

Реакционной способностью АЦДК можно управлять с помощью выбора кислоты Льюиса в качестве активатора. Так, например, АЦДК могут вступать в реакции формального циклоприсоединения в виде 1,2-цвиттер-ионных комплексов, которые образуются в присутствии GaCl_3 , или 1,3-цвиттер-ионных комплексов при использовании других кислот Льюиса. Оба этих интермедиата, реагируя с широким кругом непредельных соединений — олефинами, диенами, ацетиленами, альдегидами и др. — позволяют получать как продукты циклоприсоединения, так и структурно более сложные соединения за счёт вторичных реакций, протекающих, как правило, с высокой селективностью. Расширение ряда субстратов-перехватчиков, в частности алленов, для цвиттер-ионных комплексов ДАЦ позволит глубже понять закономерности протекания многостадийных процессов и подходить к дизайну субстратов и ожидаемых продуктов более осознанно, тем самым увеличивая эффективность синтеза.

В связи с этим, создание новых синтетических подходов к продуктам, содержащим различные сочленённые циклические фрагменты, а также разработка фундаментальных критериев направленного дизайна целевых структур, проявляющих, в том числе, биологическую активность, является актуальной задачей. Крайне актуальным также является выявление четких структурных критериев, определяющих доминирование того или иного пути реакции.

Научная новизна. Впервые изучено взаимодействие АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии различных количеств GaCl_3 , а также других кислот Льюиса. Было обнаружено, что реакция галлиевых 1,2-цвиттер-ионных комплексов ДАЦ с алленами при низкой температуре приводит к образованию ранее неизвестных соединений — продуктов аннелирования по арильному заместителю в аллене, а именно 2-арил-1-(инден-2-ил)этилмалонатам. Повышение температуры реакции до 0°C приводит к образованию полициклического каркаса путем аннелирования по

обоим ароматическим фрагментам. Перехват 1,3-цвиттер-ионов АЦДК, первичных промежуточных продуктов раскрытия циклопропанового цикла, указанным алленом осуществляется при добавлении каталитического количества GaCl_3 непосредственно к смеси аллена и циклопропана. В этом случае реакция протекает по пути формального (3+2)-циклоприсоединения 1,3-цвиттер-ионов АЦДК по терминальной двойной связи аллена с образованием соответствующих экзо-метиленциклопентан-1,1-дикарбоксилатов с выходом до 93%. Исследована каскадная циклизация АЦДК с 3-арилбута-1,2-диенами в присутствии 2–2.5 экв. GaCl_3 в условиях генерации 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов. В результате реакции были задействованы обе двойные связи аллена и получены замещенные 3,3a,8,8a-тетрагидроциклопента[а]индены с выходами до 75%. Эта реакция была реализована как в однореакторном исполнении, так и в двухстадийном варианте с выделением первичных продуктов циклизации, а именно, соответствующих метилиденциклопентан-1,1-дикарбоксилатов. Далее нами было изучено взаимодействие АЦДК с непредельной системой циклогепта-2,4,6-триен-1-карбоксилата под действием GaCl_3 , протекающее с сужением семичленного цикла и формально отвечает (2+4)- или (3+2)-циклоприсоединению 1,2- или 1,3-цвиттер-ионных интермедиатов, генерируемых из АЦДК, к двойным связям норкарадиеновой структуры. Напротив, донорные заместители в циклогептатриене при взаимодействии с 1,2-цвиттер-ионными интермедиатами АЦДК практически не дают продуктов циклоприсоединения, подвергаясь значительной олигомеризации: при этом метил- или фенилциклогептатриен выступают в качестве источника гидрид-иона, приводя к образованию (2-фенилэтил)малоната, а 7-метоксициклогептатриен в основном возвращает открытую форму 1,2-цвиттер-иона в исходный АЦДК. Впервые показана возможность C–C внедрения для реакции алкилзамещенного аллена с 1,2-цвиттер-ионным комплексом 2-(2,6-дихлорфенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилата за счет *ипсо*-атаки винильных карбокатионных интермедиатов по бензольному кольцу.

Теоретическая и практическая значимость.

Выявленные фундаментальные закономерности, определяющие селективное образование различных продуктов присоединения непредельных субстратов к цвиттер-ионным комплексам АЦДК, будут полезны при планировании реакций и направленного синтеза полифункциональных замещенных инденов и других сочленённых циклических и каркасных структур.

Разработанные синтетические подходы в одну синтетическую стадию позволяют провести значительное усложнение скелета молекулы, что приводит к получению сложных функционализированных структур, труднодоступных другим способом. Данные о механизме протекающих реакций будут полезны при дальнейшей разработке новых методов C–C внедрения и C–H функционализации.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , а также ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения). Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (ChemicalAbstractsService) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных по теме исследования, анализе данных физико-химических исследований, постановке локальных задач, проведении синтетических экспериментов, сборе и анализе экспериментальных данных, подготовке материалов для научных статей, представлении полученных результатов на научных конференциях.

Опубликованные материалы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 8 публикаций, в том числе 6 по теме диссертации. Из них 4 статьи опубликованы в международных базах цитирования и журналах, рекомендованных ВАК, (в том числе 3 по теме диссертации), 4 тезиса на всероссийских и международных конференциях (в том числе 3 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Реакционная способность алленов и монозамещенных циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия” Ершовой А. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Ершовой А. А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф.Осянин В. А., ведущий научный сотрудник НИС кафедры «Машины и оборудование нефтегазовых и химических производств» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» и д.х.н., Михайлов А.А., старший научный сотрудник, руководитель группы химии природных соединений ФГБУН Государственный научный центр Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Ершовой А. А. по теме “ Реакционная способность алленов и монозамещенных циклогептатриенов в каскадных реакциях с донорно-акцепторными циклопропанами под действием хлорида галлия” принято 2 октября 2026 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., Ширинян В. З.



д.х.н., Баранин С. В.



д.х.н., Старосотников А. М.



Подписи д.х.н., Шириняна В. З., д.х.н., Баранина С. В., д.х.н.,
Старосотникова А. М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

2 октября 2026