

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Краюшкина М.М. (председатель), д.х.н., проф. Вацадзе С.З., д.х.н., д.х.н., проф. Веселовского В.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Платонова Дмитрия Николаевича «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения»**, (научный консультант – д.х.н., проф. Томилов Ю.В.), представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Платонова Дмитрия Николаевича «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Циклогептатриены относятся к полинепредельным циклическим соединениям, обладающим высокой реакционной способностью и известны более ста лет. Помимо этого, электронодонорные циклогептатриены легко образуют катионы тропилия, обладающие ароматическим характером, которые нашли достаточно широкое применение, как в органическом синтезе, так и в химии металлокомплексов. Как методы синтеза электронодонорных триенов, так и их реакции хоть и фрагментарно, но достаточно широко изучены и подчиняются закономерностям, известным для аналогичных полиненасыщенных соединений.

Гораздо меньше известно о циклогептатриенах с несколькими электроноакцепторными заместителями в цикле, так называемых электронодефицитных циклогептатриенах, анионы которых должны проявлять антиароматический характер. Естественно, что такие структуры

будут проявлять реакционную способность, сильно отличающуюся от своих ароматических аналогов. Действительно электронодефицитные циклогептатриены, синтезированные нами и не имеющие описанных в литературе аналогов, оказались способными образовывать формально антиароматические стабильные анионы и проявлять специфическую реакционную способность. Наиболее изученным представителем этих соединений (с 2008 г.) является гепта(метокси-карбонил)циклогептатриен (ГМЦГ), а его анион с противоионом калия стабилен в твердом виде на воздухе неограниченное время. Таким образом, обозначилось новое актуальное направление в органической химии, связанное с исследованием антиароматических структур в ряду электронодефицитных циклогептатриенов и их реакционной способностью. По-существу, весь этот комплекс исследований является пионерским, не имеющим аналогов в литературе, и открывает новые направления в синтезе полифункционально замещенных карбо- и гетероциклических соединений. При этом важное значение уделено и разработке удобных методов синтеза самих полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, основываясь преимущественно на использовании каскадных реакций с участием доступных реагентов.

На данный момент химия электронодефицитных циклогептатриенов практически полностью связана с реакциями их анионов. Это приводит к тому, что при планировании синтеза таких циклогептатриенов необходимо стремиться к максимализации количества электроноакцепторных заместителей в цикле, как это было сделано для ГМЦГ.

В диссертационной работе рассмотрены несколько подходов к синтезу электронодефицитных циклогептатриенов, а также возможности и ограничения их дальнейших трансформаций. Сделаны некоторые выводы о строении электронодефицитных циклогептатриенов и ключевых факторах, влияющих на их свойства. Основной объем посвящен как ожидаемым, так и необычным реакциям, связанным с наличием нескольких типов реакционных центров как в Н-форме циклогептатриенов, так и в анионной форме, причем последние показали гораздо большую и разнообразную ре-

акционную способность, не имеющую аналогов среди описанных в литературе цик-логептатриенов.

Так, для электронодефицитных циклогептатриенов и их анионов совершенно не характерны межмолекулярные реакции циклоприсоединения, тогда как внутримолекулярные реакции циклоприсоединения ионных интермедиатов после алкилирования анионов циклическими ароматическими катионами, такими как тропилий, циклопропенилий или пирилий, протекают очень легко. Легко протекают реакции с ионами диазония и поляризованными молекулами, такими как азиды. Неожиданными оказались также легко идущие реакции аниона ГМЦГ с нуклеофилами, в частности с аминами, анилинами и гидразидами, приводящие после ряда каскадных процессов к производным изохинолонов, являющихся рН-зависимыми флуоресцентными красителями.

Проведенные исследования в значительной степени являются оригинальными и актуальными как для развития фундаментальных основ органической химии, так и создания новых структурных блоков, обладающих высоким синтетическим потенциалом.

Новизна работы. Предложены и реализованы две эффективные схемы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, основанные на каскадной сборке семичленного цикла по типу (1+2+2+2)-конденсации/циклизации, позволяющей ввести 6 или 7 электроноакцепторных заместителей, и на реакции (3+4)-циклоприсоединения циклопропенов к 2,5-бис(метоксикарбонил)циклопентадиенонам, позволяющей ввести от 2 до 5 электроноакцепторных заместителей.

Подробно изучено взаимодействие ГМЦГ и его аниона с электрофильными и нуклеофильными реагентами, протекающее, как правило, по каскадным схемам, и показано существенное влияние сложноэфирных групп на характер происходящих превращений, не имеющих аналогов в химии циклогептатриена. Так, взаимодействие ГМЦГ-К с аллилбромидом протекает как О-алкилирование сложноэфирной группы с последующей аллильной перегруппировкой в производное 7-аллилноркарадиена, тогда как с генерируемым *in situ* аллильным катионом

реакция протекает как прямое С-аллилирование циклогептатриена. Использование в этой реакции ароматических катионов тропилия, пириллия или тиопириллия в результате последовательных внут-римолекулярных реакций циклоприсоединения приводит к образованию оригинальных каркасных соединений. Необычно протекают и реакции азосочетания ГМЦГ с ионами арил- и циклопропилдiazония, сопровождающиеся перегруппировкой первичных продуктов азосочетания в N-замещенные 3a,7a-дигидроиндазолгептакарбоксилаты. Последние, как оказалось, проявили себя в качестве новых источников генерирования арил-(метоксикарбонил)нитрилиминов в реакциях с непредельными субстратами.

Изучены реакции ГМЦГ и/или его аниона с галогенами, азидами и первичными аминами и показано, что семичленный цикл в них в зависимости от условий проведения реакции может проявлять свойства как электрофила, так и нуклеофила. На основе реакции с аминами разработан простой и удобный одностадийный синтез замещенных изохинолонов, являющихся рН зависимыми флуоресцентными красителями.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость проведенных в диссертационной работе исследований заключается в исследовании особенностей строения электронодефицитных цикло-гептатриенов и определении факторов, отвечающих за появление в них специфической реакционной способности.

Установлено, что, в основном, лишь ГМЦГ под действием оснований может легко давать стабильный формально антиароматический циклогептатриенид-анион, имеющий в твердом состоянии диаллильную природу. Для других электронодефицитных циклогептатриенов методами фотометрического титрования и определения скорости дейтерообмена определены значения pK_a , которые могут быть использованы для первичной оценки реакционной способности замещенных циклогептатриенов.

Практическая значимость заключается в разработке оригинальных методов синтеза электронодефицитных циклогептатриенов и синтезе на основе ГМЦГ и полученного из него циклогептатриенида калия обширного

набора карбо- и гетероциклических соединений, в том числе веществ с практически значимыми свойствами (флуоресцентных красителей).

Степень достоверности обеспечивается обусловлена использованием совокупности современных физико-химических методов анализа для определения структуры и чистоты полученных соединений, а также воспроизводимостью результатов.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в выборе направлений исследований, постановке конкретных задач и определении методов их решения. Им была выполнена основная часть представленных экспериментальных работ, проведена интерпретация полученных данных, осуществлено обобщение результатов и сравнение их с литературными данными.

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 49 статей, в том числе 26 по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК, и 11 тезисов на всероссийских и международных конференциях по теме диссертации.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» Платонова Д.Н. 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 Платонова Д.Н. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (Белоглазкина Елена Кимовна, д.х.н., проф., ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. Ломоносова, зав. лаб. биологически активных органических соединений (БАОС) химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, Травень Валерий Федорович, д.х.н., проф., ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» и Колдобский Андрей Борисович, д.х.н., ИНЭОС РАН, в.н.с Лаб. тонкого органического синтеза (ЛТОС) (Отдел элементоорганических соединений)) и ведущая организация (Институт химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного университета.) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите докторской диссертации Платонова Д.Н. «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» принято 06 ноября 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.

д.х.н., проф. Веселовский В.В.

д.х.н., проф. Вацадзе С.З.

Подписи д.х.н., проф. Краюшкина М.М. (председатель), д.х.н., проф. Вацадзе С.З., д.х.н., д.х.н., проф. Веселовского В.В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

06 ноября 2024

