

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., проф. Сухоруков А.Ю. (председатель), д.х.н., проф. Старосотников А.М., д.х.н. Ферштат Л.Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Соколовой Алены Дмитриевны «Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов»**, (научный руководитель – к.х.н. Белый А.Ю.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Соколовой А.Д. “Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Циклогептатриены известны более ста лет и относятся к полинепредельным циклическим соединениям, обладающим высокой реакционной способностью. 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 циклогептатриенов, так и их реакции хоть и фрагментарно, но достаточно широко изучены и подчиняются закономерностям, известным для аналогичных полиненасыщенных соединений.

Ароматические соединения, к которым относится тропилий-катион, занимают большое место в теории и практике органической химии. Гораздо меньше известно о структурах, имеющих антиароматический

характер. При этом они имеют повышенную реакционную способность и обладают рядом интересных свойств. В 2008 г. в лаборатории диазосоединений ИОХ РАН был впервые получен гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ) и его калиевая соль, которая оказалась стабильной в твердом виде на воздухе неограниченное количество времени и даже в водных растворах при pH 7 и выше в течение нескольких часов. Многолетнее изучение его строения и свойств позволило сделать предположение, что наличие в циклогептатриенильном кольце большого количества электроноакцепторных заместителей приводит к существенной стабилизации его аниона, что можно рассматривать, как обращение полярности реакционного центра. Однако долгое время не удавалось подтвердить общность данной концепции из-за невозможности синтеза циклогептатриенов с похожим на ГМЦГ строением. Даже полученный ряд циклогептатриенов, содержащих в молекуле до пяти электроноакцепторных заместителей не проявлял схожей с ГМЦГ реакционной способности. В данной работе на основании новой стратегии каскадной сборки циклогептатриенового кольца ($C_3+C_2+C_2$ /циклизация) был успешно осуществлен синтез не только ГМЦГ, но и новых циклогептатриенов с шестью и семью электроноакцепторными заместителями в цикле и показана существенная стабильность их анионов. В результате были уточнены критерии, позволяющие отнести циклогептатриены к электронодефицитным. Проведенные синтетические исследования позволили как добиться воспроизведения наиболее ценных специфических реакций ГМЦГ на других примерах, так и получить принципиально новые циклогептатриены цвиттер-ионного строения, которые продемонстрировали новый тип реакционной способности – нуклеофильное антиароматическое замещение (S_NA_{Ar}). Открытие этого типа реакций позволило синтезировать гамму гетерозамещенных гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенов и изучить химию цвиттер-ионных циклогептатриенов, заметно отличающуюся от химии ГМЦГ и его аниона, что открывает новые направления исследований. Все изученные в данной работе реакции, связанные как с синтезом циклогептатриенов, так

и с получением продуктов их трансформации, отличаются высокой региоселективностью и, как правило, протекают с высокими выходами, при том, что многие из них имеют каскадный характер.

В диссертационной работе рассмотрены новые подходы к синтезу электро-нодефицитных циклогептатриенов, а также возможности и ограничения их дальнейших трансформаций. Сделаны некоторые выводы о строении таких циклогептатриенов и приведены ключевые факторы, влияющие на их свойства. Основной объем посвящен как ожидаемым, так и необычным реакциям, связанным с наличием нескольких типов реакционных центров как в *H*-форме циклогептатриенов, так и в анионной форме, причем последние показали гораздо большую и разнообразную реакционную способность, не характерную для описанных в литературе циклогептатриенов.

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.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательской работы по теме № 1 ИОХ РАН «Исследование строения, реакционной способности, механизмов и интермедиатов реакций важнейших классов органических и элементоорганических соединений с помощью современных экспериментальных и расчетных методов на молекулярном и наноразмерном уровнях, выявление корреляций между их строением, свойствами и реакционной способностью с целью управления на основе полученных знаний практически важными химическими процессами».

Цель работы. Разработка методов синтеза новых полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, оценка устойчивости их анионов и исследование их реакционной способности.

Научная новизна и практическая значимость. Разработан новый подход к синтезу полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, подразумевающий каскадную сборку

соответствующих циклогептадиенов на основе триметилаконитата или диметилглутаконата и двух эквивалентов диброммалеата по схеме «C3+C2+C2» конденсации/циклизации с последующим окислением циклодиена в циклотриен. Изучены синтетические подходы к полизамещенным электроноакцепторным циклогептатриенам, расширены границы их применимости. Подробно изучено влияние заместителей на СН-кислотность и стабильность циклогептатриенид-анионов. Впервые получен гекса(метоксикарбонил)циклогептатриен (**E6**), и показано, что в ряде химических превращений его реакционная способность аналогична полученному ранее ГМЦГ, например, в синтезе 5-гидроксиизохинолонов. С другой стороны, наличие дополнительного СН фрагмента в семичленном цикле **E6** предопределило образование ранее неизвестного типа циклогептатриенов, имеющих цвиттер-ионную структуру. При этом обнаружен принципиально новый тип реакций — нуклеофильное замещение в антиароматическом ряду при взаимодействии с широким кругом *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилов. В частности, синтезирован ряд новых пентаметил(тиокарбамоил)-3-оксоизоиндолинонов, имеющих фунгицидную активность.

Степень достоверности. Состав, структура и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P (в том числе, с применением двумерной спектроскопии COSY, HSQC, HMBC, NOESY), масс-спектрометрии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурного анализа (РСА)

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме научного исследования, планировании и осуществлении всей синтетической части исследования, выделении и очистке всех полученных в ходе исследования соединений, интерпретации полученных спектральных данных. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

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 18 публикаций. Из них 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 10 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов” Соколовой А.Д. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Соколовой А.Д. 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. Травень В.Ф., ФГБОУВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и к.х.н. Котовщиков Ю. Н, ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», и ведущая организация (ФГБУН 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 Соколовой А.Д. по теме “Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов” принято 15 октября 2025 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю.

д.х.н. Старосотников А.М.

д.х.н. Ферштат Л.Л.

Подписи заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

15 октября 2025



И.К. Коршевец