

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **НАУМОВИЧ ЯНЫ АНАТОЛЬЕВНЫ** «*Реакции сопряженных ен-нитрозоацеталей с кислотами Бренстеда. Новые подходы к синтезу α -замещенных оксимов*», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационный совет Д 002.222.01 на базе ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по специальности 02.00.03 – «органическая химия»

Сопряженные нитрозоалкены, как высокоэлектрофильные системы, в реакциях с нуклеофильными реагентами образуют α -функционализированные оксимы или продукты их дальнейшей гетероциклизации (см. *Усп. хим.*, **1998**, 67, 523). Получаемые таким образом замещенные оксимы рассматриваются в качестве удобных предшественников для синтеза соответствующих аминов и гидроксиламинов, которые широко применяются при получении соединений различных классов, в том числе и биологически активных. В этой связи, *актуальность* научного исследования Яны Анатольевны Наумович, посвященного изучению химического поведения сопряженных ен-нитрозоацеталей (как синтетических эквивалентов нитрозоалкенов) в реакциях с представителями *O*-, *S*- и *N*-нуклеофилов, не вызывает сомнений.

В результате проведенной работы Яной Анатольевной изучены особенности взаимодействия циклических и ациклических сопряженных ен-нитрозоацеталей с кислотами Бренстеда. Так, на примере реакции ен-нитрозоацетала **1.2a** с уксусной кислотой показано, что в зависимости от природы растворителя процесс протекает с образованием преимущественно циклического оксима **4a** (в толуоле) или исключительно ациклического оксима **3a** (в ДМФА). Диссертантом предложена схема маршрута реакции, включающего генерирование нитрозоалкена при использовании ДМФА или первоначальное образование водородно-связанного комплекса с участием атома кислорода OTMS фрагмента и уксусной кислоты при использовании толуола. Проведенные квантово-химические расчеты подтвердили образование водородно-связанного комплекса, генерирующего катион *N*-винил-*N*-алкоксинитрения. Автором показана принципиальная возможность восстановления полученных продуктов с целью получения перспективных в прикладном плане β -(арил)оксиаминов, например, антиаритмического препарата *мексилетина*.

Диссертантом показано, что реакции ен-нитрозоацеталей с тиофенолами эффективно протекают при использовании в качестве растворителя толуола (24 ч), а с алифатическими тиолами – ДМФА (24 ч).

Самостоятельный интерес представляет часть работы, посвященная изучению взаимодействия ациклических ен-нитрозоацеталей с различными *P*-нуклеофилами (дифенилфосфиноксид, дизизопропилфосфит, дифенилфосфин, бромид трифенилфосфония, дифенилфосфинборан).

Вместе с тем, при прочтении автореферата возникают следующие вопросы и замечания:

1. Чем можно объяснить индифферентность ен-нитрозоацетала **1.1b**, содержащего электроноакцепторную EtO_2C -группу, в реакции с диизопропилфосфитом (С. 20, Схема 18)? Интересно, что этот же субстрат реагирует с бензойной кислотой (С. 11, Схема 7), давая продукт с наименьшим выходом.

2. В автореферате встречаются опечатки и неудачные выражения, например, остается неясным упоминание в схеме 5 (С. 9) переменной *n*, равной 0 или 1, очевидно, в структуре субстрата **1.2** не хватает «()_{*n*}». Представляется некорректным использование термина «аддукт» для продукта взаимодействия ен-нитрозоацеталей с нуклеофилами (С. 9, 10, 11, 15, 17, 21), так как этот процесс сопровождается выделением низкомолекулярных веществ (в отличие от присоединения нуклеофилов к нитрозоалкенам). Вызывает некоторое

недоумение использование сокращения «ДАБЦО» вместо общеупотребимого «DABCO» для 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

Высказанные замечания и вопросы по рецензируемой работе носят, главным образом, характер пожеланий или дискуссионных вопросов, но не умаляют научную значимость и очевидные достоинства значительного по объему исследования.

Материал диссертационного исследования опубликован в виде 3 статей в зарубежных журналах, апробирован на конференциях международного и всероссийского уровня.

В целом, диссертационная работа *«Реакции сопряженных ен-нитрозоацеталей с кислотами Бренстеда. Новые подходы к синтезу α -замещенных оксимов»* является научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности и новизне, уровню решения поставленных задач, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» Постановления Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.), а её автор – Наумович Яне Анатольевне – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия».

Дата оформления отзыва: 06.12.2019

Декан факультета химии,
доктор химических наук, доцент
(02.00.03 – «органическая химия»)

Сергей Валентинович Макаренко

Доцент кафедры органической химии,
кандидат химических наук
(02.00.03 – «органическая химия»)

Руслан Измаилович Байчурин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, тел. 8-812-571-38-00, organic@ Herzen.spb.ru

