

Отзыв на автореферат диссертации

Никерова Дмитрия Сергеевича

«Хиральные аддукты Ni(II)-катализируемой реакции Михаэля нитроолефинов в стереоселективном синтезе неароматических гетероциклических систем»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.3. Органическая химия

Работа Никерова Дмитрия Сергеевича посвящена исследованию асимметрической реакции Михаэля с участием 1,3-дикарбонильных соединений, β -кетозэфиров и β -кетофосфонатов и нитроолефинов в присутствии хиральных катализаторов. Это исследование показало, что наилучшим катализатором является *bis*[(1*R*,2*R*)-*N,N'*-дибензилциклогексан-1,2-диамин- κ^2 *N,N'*](дибромоникель. Эти результаты позволили получить широкий спектр энантимерно обогащенных нитропроизводных, которые были использованы в каскадных и постадийных превращениях, приводящих к нерацемическим гетероциклическим производным с несколькими стереоцентрами. Это обуславливает актуальность работы.

Целью данной работы стала разработка каскадных и постадийных методов стереоселективного синтеза полифункциональных кислород- и азотсодержащих гетероциклов на основе асимметрической реакции Михаэля.

Поставленная в работе проблема потребовала решения ряда экспериментальных задач, которые были связаны как с исследованием каталитической активности комплексов металлов, так и с определением возможности и условий применения полученных в результате асимметрического синтеза хиральных аддуктов Михаэля их реакционной способности в различных реакциях гетероциклизации. Диссертант успешно решил эти задачи.

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с тем, что проведенные исследования позволили разработать новый метод эффективного асимметрического синтеза нескольких видов насыщенных гетероциклов с хиральными центрами. Разработанные методы получения нерацемических гетероциклов из аддуктов Михаэля позволяют синтезировать хиральные 3,4-дизамещенные γ -бутиролактоны, пирролидин-3-илфосфоновые кислоты, тетрагидро-2*H*-пиран-3-илфосфонаты, 4,5-дигидрофураны, являющиеся привлекательными объектами для биоскрининга. Помимо этого, в работе получены и другие важные научные и практические результаты: определены энергетические профили реакции Ni(II)-катализируемого присоединения по Михаэлю, показана важная роль водородной связи между аминогруппами хирального лиганда и нитроолефином для асимметрической индукции в этой реакции, впервые осуществлен стереоселективный синтез кислород- и азотсодержащих гетероциклов с несколькими смежными асимметрическими центрами на основе постадийных и каскадных превращений хиральных аддуктов Михаэля.

Достоинством работы, на мой взгляд, является серьезная теоретическая проработка возможных путей реакции. Причем следует отметить, что данные квантово-химических расчетов не только были использованы для объяснения полученных экспериментальных данных, но и послужили основой для правильного предсказания возможной реакционной способности различных видов акцепторов Михаэля. Это редкий случай верификации расчетных данных последующим экспериментом.

При чтении автореферата у меня появился один вопрос:

– Может ли тот факт, что комплекс 7 оказался более эффективным индуктором, чем комплекс 6, быть связан с тем, что комплекс 7 содержит два бидентатных хиральных лиганда, а комплекс 6 – только один? И если это так, то можно ли получить аналог комплекса 6 с двумя бидентатными лигандами? Или различие вызвано добавлением *N*-Me-морфолина?

В целом, автореферат диссертации производит благоприятное впечатление. Полученные результаты представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза хиральных гетероциклов и в области асимметрического синтеза. По диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК. Содержание автореферата соответствует опубликованным работам.

Объем и уровень работы «**Хиральные аддукты Ni(II)-катализируемой реакции Михаэля нитроолефинов в стереоселективном синтезе неароматических гетероциклических систем**» полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней ВАК, а ее автор, Никеров Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Боярский Вадим Павлович,

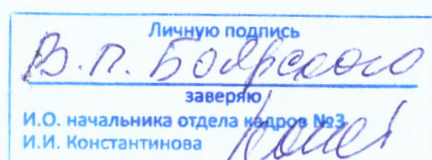
доктор химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия, 05.17.04 – технология органических веществ, профессор,

профессор кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26. Институт химии СПбГУ.

v.boiarskii@spbu.ru

Тел. +7(921)9154284



10.04.2023



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>