

## Отзыв

на автореферат диссертации Лукашенко Антона Владимировича  
"Циклоприсоединение пуш-пульных олефинов к *o*-метиленихинонам. Синтез и свойства  
высокополяризованных 3-замещённых 4*H*-хроменов",  
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Исследование химии короткоживущих частиц издревле привлекает внимание химиков-синтетиков. Их высокая реакционная способность позволяет открывать новые многообразные типы трансформаций, а последовательность "генерирование-дальнейшее превращение" - проводить сборку сложных молекулярных структур за небольшое количество стадий. К таковым высокореакционноспособным короткоживущим частицам и относятся метилен-хиноны, [4+2]-циклоприсоединению которых посвящена диссертационная работа А. В. Лукашенко. В качестве реакционных партнёров были выбраны "пуш-пульные" алкены, т.е. алкены, содержащие электронодонорную и электроноакцепторную группы на разных концах двойной связи. Этот выбор обусловлен, во-первых, высокой поляризованностью таких алкенов, что позволяло надеяться на повышенную реакционную способность, и, во-вторых, способностью донорной группы (диалкиламино, алкоксильной) выступать в роли уходящей. Полный список типов предшественников метилен-хинонов и пуш-пульных алкенов достаточно представительен и широк, он включает диалкиламинометил-, гидроксиметил-, хлорметил- производные фенола и β-нафтола в качестве предшественников метилен-хинонов, алкены, содержащие трифторацетил, ароил, формил, нитро, метоксикарбонил, циано, диалкиламино-группы. Обстоятельное изучение условий реакции позволило создать методики для синтеза разнообразно замещённых производных хроменов и бензохроменов. Отдельно стоит отметить реакции с 1-донор-4-акцептор-замещёнными 1,3-диенами, для которых автором показана и объяснена региохимия процесса. Для установления структуры полученных соединений использовался весь необходимый набор физико-химических средств анализа, включая двумерную спектроскопию ЯМР и рентгено-структурный анализ. Автор не ограничился основной синтетической стадией исследования: также им были продемонстрированы некоторые химические превращения продуктов, например, реакции с гомопиперазином для продуктов **25** и прочими аминами для продуктов **52** и **55**. Кроме того, модельные реакции [4+2]-циклоприсоединения были изучены с помощью квантово-химических методов.

По материалам диссертации получен патент и опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, в том числе в высокорейтинговом *J. Org. Chem.*.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы:

- Хотелось услышать пояснение фразы "Образование подобных диастереомеров [продукты 47 и 49] является следствием *транс*-конфигурации исходных олефинов и большей устойчивости *транс*-аддуктов" (стр. 14). Если аддукт [4+2]-циклоприсоединения (конфигурационно) стабилен в условиях реакции, то его конфигурация должна определяться только первым фактором - конфигурацией исходного диполярфила 14 или 15, и не зависеть от второго фактора - разницы энергий *транс*- и *цис*-аддуктов 47 или 49. И наоборот, если аддукты 47 или 49 (конфигурационно) нестабильны, то их наблюдаемая *транс*-конфигурация должна определяться исключительно вторым фактором и не зависеть от первого. Квантово-химические расчёты, проведённые автором (стр. 17-20), подтверждают гипотезу о конфигурационной стабильности аддуктов.

- Чем можно объяснить различие в путях реакции при образовании продуктов 32 и 34? На схемах на стр. 9 к ним ведут структурно близкие интермедиаты XIV и XVII. Однако, для XIV происходит дезацетилирование, а для XVII - раскрытие цикла. Обусловлено ли это только используемым в реакции амином?

- Большинство превращений в диссертационной работе проведено для метилен-хинонов на основе нафтола. Проводились ли автором квантово-химические расчёты для таких метилен-хинонов? Насколько сильно отличается их реакционная способность от простейшего метилен-хинона I (стр. 17)?

- Полагаю, не следует делать далеко идущих выводов о соблюдении *эндо*-правила Альдера на основании полученных данных квантово-химических расчётов: разница энергий между  $TSA_{exo}$  и  $TSA_{endo}$  составляет незначительные 0.21-0.75 ккал/моль (табл. 2) и вполне может быть отнесена к погрешности метода расчёта. Пытался ли автор экспериментально выделить первичный циклоаддукт с метилен-хиноном, содержащим заместитель при метиленовом звене (см. например, структуру XII, стр. 8 или субстраты 20, стр. 12,14), чтобы сделать вывод об ориентации в переходном состоянии на основании конфигурации продукта?

- цифры, указывающие порядковый номер заместителя R следует писать не нижним, а верхним индексом ( $R^1$ ,  $R^2$  и т.п.) по избежание путаницы со случаями, когда цифра указывает количество заместителей R. Например, на схемах на стр. 6 (средняя и нижняя) и стр. 7 (нижняя) " $R_2N$ " указывает на количество заместителей, в то время как на стр. 7 (верхняя схема)  $R_2$  - это порядковый номер. На стр. 12 (вторая сверху схема) допущена опечатка: " $R'N$ " следует читать как " $R'_2N$ ".

- Видимо, допущены опечатки в следующих местах: (стр. 13) структуры **46** нарисованы в *E*-конфигурации, хотя в тексте говорится об установленной *Z*-конфигурации двойной связи нитроенаминового фрагмента; (стр. 23) в ссылке № 3 верный номер выпуска и страниц: "№ 12 - С. 1369-1372."

Означенные вопросы и замечания не носят принципиального характера и не влияют на общее положительное впечатление от работы. Она представляет собой законченное исследование, удовлетворяет требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения учёных степеней", утверждённого Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335 "О внесении изменений в Положение о присуждении учёных степеней"), а её автор, Лукашенко Антон Владимирович, **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Отзыв подготовил Таболин Андрей Александрович, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 - Органическая химия), старший научный сотрудник Лаборатории функциональных органических соединений № 8 ФГБУН Института органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 47, раб. тел.:+74991355329). e-mail: tabolin87@mail.ru

2 декабря 2019 года

Подпись Таболина А. А. заверяю



/Таболин А. А./

Учёный секретарь ИОХ РАН

/Коршевец И. К./