

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Бугаенко Дмитрия Ивановича

“Новые реакции арилирования с образованием связей углерод–азот и углерод–фосфор без использования переходных металлов”,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Реакции образования связи углерод-гетероатом играют огромную роль в органической химии. Синтетические методы, которые не основаны на каталитических процессах с участием переходных металлов, а получаемые при этом продукты не содержат микропримеси токсичных металлов, в настоящее время представляют огромный интерес. Также очень востребованы методы, позволяющие получать новые производные разнообразных гетероциклических соединений. Поэтому диссертационная работа Д.И. Бугаенко, направленная на решение именно этих задач, является актуальной.

Научная новизна работы заключается в разработке серии методов, основанных на реакциях диарилиодониевых солей – интересных и широко распространенных арилирующих реагентов – с нейтральными гетероатом-центрированными нуклеофилами.

Диссертационная работа Д.И. Бугаенко состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Ее объем составляет 245 страниц машинописного текста, список литературы содержит 352 ссылки.

В литературном обзоре приведены подробные данные по реакциям арилирования по атому азота и фосфора, которые реализуются без участия переходных металлов, причем акцент сделан не на классические процессы, а на современные реакции. Полагаю, что литературный обзор заслуживает отдельного опубликования.

Диссертационная работа является разноплановой и включает несколько направлений. В рамках первого направления основной акцент делается на изучении иодониевых солей, которые исследуются в качестве электрофильной

компоненты при сочетании с диазабициклооктаном и фосфинами. Диазабициклооктан выступает в качестве строительного блока для получения соединений пиперидинового ряда. Этот циклический диамин вначале присоединяется к ароматическому кольцу, а затем моноаммониевая соль подвергается раскрытию при воздействии нуклеофила. Автором подробно обсужден механизм реакции иодониевой соли и изучена структура комплекса этой соли с диазабициклооктаном. Показано, что реакция нечувствительна к радикальным ингибиторам, что говорит о механизме на основе нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. К сожалению, близкий по структуре диамин, содержащий сложноэфирную группу (схема на стр. 62), оказался весьма нереакционноспособным, что говорит о высокой чувствительности реакции к природе нуклеофила и несколько ограничивает область применения метода.

Весьма интересной реакцией является разработанный метод синтеза *N*-замещенных индолов за счет внутримолекулярного *N*-арилирования аминокрилатов арилгалогенидами. Реакция проводится без использования катализаторов на основе переходных металлов и промотируется сильным основанием. Следует отметить, что подобные процессы, протекающие по анион-радикальному цепному механизму, в настоящее время достаточно популярны. Для подтверждения радикального характера реакции была предпринята попытка зафиксировать радикальные интермедиаты методом ЭПР. Однако из-за короткого времени жизни радикалов интенсивность сигналов невысока.

Следует отдельно отметить реакцию иодониевых солей с фосфинами, которая проводится при воздействии видимого света. Использование света для промотирования органических реакций и, в особенности, проведение фотокаталитических процессов, стало чрезвычайно популярным в последние десять лет, и данная работа несомненно соответствует этому мировому тренду. В приведенных автором оптимальных условиях фотохимическая реакция проводится в течение всего двух часов, что достаточно быстро для реакций такого типа. Помимо стандартного трифелифосфина были проведены реакции с другими ароматическими фосфинами, а также с триалкил и смешанными алкиларил-фосфинами. Автор также подробно обсудил механизм фотохимической

реакции и провел ряд экспериментов, что позволило получить более детальную информацию о природе процесса (спеткрофотометрические исследования, эксперимент с переменным освещением).

По работе можно сделать несколько несущественных замечаний, которые больше имеют характер комментариев:

1. Фотохимические эксперименты проводились на маленькую загрузку (0.2 ммоль). Было бы желательно продемонстрировать масштабируемость фотореакции на граммовую загрузку.
2. Взаимодействие диарилиодониевых солей с диазабициклооктаном происходит в течение длительного времени при повышенной температуре (например, общая схема на стр. 59). Почему бы не ускорить эту реакцию светом (по аналогии с реакцией с фосфином)? Кроме того, в случае фотохимического процесса можно было бы использовать фотокатализатор, который способен окислять третичный амин и восстанавливать иодониевую соль. Это могло бы привести к расширению области применения реакции арилирования аминов.
3. Автору удалось получить кристаллическую структуру комплекса между диазабициклооктаном и иодониевой соли (комплекс А). Можно ли этот комплекс пронаблюдать в растворе и зарегистрировать его спектр поглощения?

Общее впечатление от работы – она выполнена в духе современных тенденций – химия с участием электронных донорно-акцепторных комплексов, реакции, промотируемые видимым светом, ионрадикальные процессы.

Результаты работы Д.И. Бугаенко могут быть использованы в организациях, работающих в области органической химии в частности, ИОХ РАН (Москва), ИНЭОС РАН (Москва), ИрИХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа), СПбГУ (Санкт-Петербург).

Работа выполнена на высоком техническом уровне с привлечением современных методов анализа, в том числе рентгеноструктурный анализ (в статье приведено много кристаллических структур), ЯМР спектроскопия, спектрофотометрия, а также спектроскопия ЭПР.

Полученные результаты имеют важное значение как для академической науки, так и для медицинской химии в части возможности получения различных гетероциклических соединений.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованиями Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Материал изложен аккуратно, ясным языком и легко читается.

По результатам работы автором опубликовано шесть статей в рецензируемых журналах, рекомендованных Положением о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, из которых пять (!) – в журналах первого квартиля Web of Science. Также опубликована серия тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Рецензируемая диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в «п.2 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете», утвержденного 28 марта 2018 года, предъявленным к кандидатским диссертациям, а ее автор, Бугаенко Дмитрий Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия».

Зав. директора ИОХ РАН

 Дильман Александр Давидович

д.х.н. по специальности

02.00.03 – «Органическая химия» 

Профессор РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

E-mail:

Тел: