

Отзыв

на автореферат диссертации Нечаева Максима Андреевича «Новые реакции халькогенирования и галогенирования циклоолефинов и азабицикло[2.2.1]гептенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рецензируемая работа является оригинальным и важным научным исследованием, посвященная новым электрофильным реагентам и новым реакциям электрофильного присоединения к ненасыщенным соединениям. Несмотря на то, что электрофильному присоединению к ненасыщенным системам и электрофильному замещению в ароматических соединениях посвящено огромное количество работ, актуальность исследований в этом направлении не вызывает сомнений как с теоретической, так и с практической точек зрения. Учитывая высокую регио-, хемо- и стереоселективность Ad_E реакций, целесообразна необходимость иметь как можно больший ассортимент электрофильных реагентов различной природы, так как от их электрофильности зависит, будут ли образовываться продукты сопряженного присоединения или продукты перегруппировки углеродного «скелета», другие соединения.

Известно, что производные сульфеновой кислоты – сульфенгалогениды, сульфенацетаты – являются достаточно эффективными сульфенилирующими реагентами. Однако производные сульфоксиловой кислоты: амиды, амидоэфиры и эфиры практически не изучены в электрофильных процессах, так как сами по себе они не проявляют электрофильных свойств. Автору диссертации удалось найти соответствующие активирующие агенты (Me_3SiHal_2 , $SOHal_2$), благодаря действию которых, тиобисамины ($R_2N-S-NR_2$), и аминосульфенаты ($R_2N-S-OR$) превращаются в высокореакционноспособные системы. При этом Me_3SiHal_2 , $SOHal_2$ ведут себя не просто как кислоты Льюиса, поляризующие неэлектрофильный реагент, а являются со-реагентом – донором нуклеофила.

Изучив реакции циклоолефинов и ацетиленов с активированными системами, автор показал, что такая методология имеет общий характер и может служить препаративным методом синтеза ди(β -галогеналкил)- или ди(β -галогеналкенил)-сульфидов. Более того, далее показано, что триметилсилилгалогенид проявляет уникальную особенность, так как позволяет активировать только одну связь «S-N» в тиобисаминах или связь «S-O» в аминосульфенатах, что позволяет проводить двухстадийное сульфенилирование с получением несимметричных сульфидов.

В отличие от тиобисаминов и аминсульфенатов, аминсульфенгалогениды (R_2NSHal) являются достаточно активными электрофильными агентами и не нуждаются в активации в реакциях с олефинами, но они не дают продуктов скелетных перегруппировок (из-за низкой эффективной электрофильности реагента). Автором найдено, что присоединение аминсульфенгалогенидов по $C=C$ -связи с последующим окислением атома серы мета-хлорпербензойной кислотой - исключительно удобный метод синтеза труднодоступных, но интересных с биохимической точки зрения, алкилсульфенамидов.

Вторая часть работы посвящена изучению механистических закономерностей и синтетических возможностей сульфенилирования, селененирования и галогенирования производных 2-азанорборнена и 7-азанорборнадиена. Несомненной заслугой автора является не только то, что были открыты и изучены новые электрофильные системы, но и то, что в качестве непредельных субстратов исследованы соединения, открывающие путь к синтезу бициклических аналогов аминокислот, хиральных пятичленных циклических структур близких по строению к моносахаридам и являющихся потенциальными гликомиметиками. Подробно изучено взаимодействие производных 2-азабицикло[2.2.1]гептена с сульфенилирующими и селененирующими реагентами. Показано, что результаты реакции существенно зависят от экзо/эндо-положения карбоксильного заместителя в третьем положении норборненового каркаса. На основании данных, полученных при изучении реакций электрофильного присоединения к производным азабициклогептена и азабициклогептадиена, предложены вполне логичные схемы протекания реакций.

Совокупность полученных в работе результатов и сделанных на их основе выводов, позволяют заключить, что Нечаев М.А. сделал принципиальный вклад в раздел реакций электрофильного присоединения, разработав регио- и стереоселективные методы функционализации карбо- и гетероциклоолефинов серо-, селено- и галогенсодержащими реагентами и выявив стереохимические закономерности протекания этих реакций.

Следует отметить, что достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов не вызывает каких-либо сомнений. В работе использованы современные физико-химические методы, в том числе рентгеноструктурный анализ.

В качестве замечания можно отметить следующие:

- в таблице 2 (стр. 8) во втором и третьем столбце название столбца следует писать с большой группы;

- на стр. 11, третья строка сверху, указано, что «При проведении реакции в течение 24-48 часов нами был выделен единственный продукт – тиациклан **15a**», однако, как следует из таблицы 3, количественно тиациклан **15a** образуется за 24 часа в присутствии тиобисморфолина (ТБМ), а за 48 часов (в присутствии тиобиспиперидина) в продуктах реакции присутствуют и другие соединения (10%);

- в разделе иодгалогенирования 2-азанорборнадиена (стр. 20, 21 автореферата), наряду с продуктами присоединения получены производные анилина (**60a-в**, **62**), как «продукты раскрытия связи C-N» (стр. 20, вторая строка снизу), что представлено в несколько упрощённой трактовке. Кроме того, этот результат очень интересен и важен, однако в автореферате не обсуждается схема образования соединений **60a-в** и **62**.

Результаты диссертации представлены в четырех статьях научных журналов из списка ВАК и апробированы в виде докладов на 7 Всероссийских и Международных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Нечаева М.А. оставляет отличное впечатление и соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зам. директора по НИР, заведующий
кафедрой "Химия, технология и
оборудование химических
производств", доктор химических
наук, профессор, Волжского
политехнического института
(филиал) ВолГТУ



Бутов Г.М.

12.10.2016 г.

Бутов Геннадий Михайлович, зам. директора по НИР, заведующий кафедрой "Химия, технология и оборудование химических производств", доктор химических наук, профессор, Волжский политехнический институт (филиал) федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» 404121, Волгоградская область, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.
(+7 8443) 25-99-92, butov@volpi.ru

Подпись *Бутова Г.М.*
УДОСТОВЕРЯЮ *Сапункова Л.В.*
Канцелярия *Миф*