

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Игнатишиной Марии Геннадиевны

«Стереодивергентный синтез непредельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертация Игнатишиной М.Г. посвящена целенаправленной разработке эффективных стереодивергентных методов синтеза непредельных соединений (с сохранением или инверсией конфигурации) с использованием реакций Pd-катализируемого сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами.

Автором диссертации изучены методы стереодивергентного синтеза 2-алкинил-бута-1,3-диенов на основе реакций Соногашира и Хорнера-Вадсворта-Эммонса. Показано, что путем изменения последовательности кросс-сочетания Соногашира и олефинирования по Хорнеру-Вадсворту-Эммонсу 2-бромзамещенных α,β -непредельных альдегидов образуются (2*E*,4*Z*)- или (2*E*,4*E*)-2-алкинил-бута-1,3-диены с сохранением или почти полной инверсией конфигурации двойной связи.

Разработан стереодивергентный синтез тризамещенных алкенов на основе кросс-сочетания Сузуки 2-бром-1,3-диенов с бороновыми кислотами в зависимости от полярности используемого растворителя. Установлено, что в толуоле образуются непредельные соединения с сохранением конфигурации и диастереоселективностью до $>99:1$ dr, тогда как в ДМА/CH₃CN реакция Сузуки протекает с образованием продуктов инверсии с диастереоселективностью до 98:2 dr.

В результате детального исследования влияния полярности растворителя в реакциях кросс-сочетания установлена высокая корреляция между диэлектрической проницаемостью растворителей и диастереоселективностью, которая в основном определяется общей полярностью среды, а не природой функциональных групп конкретных растворителей.

Предложен вероятный механизм инверсии в реакциях кросс-сочетания через заряженные цвиттерионные и катионные палладиевые интермедиаты.

Актуальность диссертационной работы обусловлена созданием методов управления стереохимическим результатом реакций кросс-сочетания (сохранение или инверсия конфигурации) с участием 2-бром-1,3-диенов. Разработанные подходы могут быть эффективно использованы для стереоселективного получения ценных непредельных соединений, π -

сопряженных полимеров, хромофоров, дендраленов, а также полезных диеновых компонентов в реакции Дильса-Альдера.

Работа имеет несомненную практическую ценность, состоящую в том, что разработан эффективный метод получения (2E)-5-фенилпент-2-ен-4-иноата – ключевого предшественника в синтезе агониста PPAR-рецепторов противодиабетического действия и антагониста аденозиновых рецепторов A1. Диссертационная работа выполнена автором на высоком научном уровне. Результаты, приведенные в автореферате диссертации, являются новыми, достоверными, а выводы и заключения обоснованными.

В целом считаю, что работа М.Г.Игнатишиной «Стереодивергентный синтез непредельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами», является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований созданы эффективные методы стереонаправленного получения синтетически ценных енинов, диенов и полиенов, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области органической химии с большим потенциалом практического применения.

Замечаний по тексту автореферата нет.

Можно заключить, что диссертация работа М.Г.Игнатишиной «Стереодивергентный синтез непредельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами», удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения и присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. от 20.03.2021 г.), а ее автор, Игнатишина Мария Геннадиевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Зуев Вячеслав Викторович  «5» июня 2023 г.

доктор химических наук, доцент, специальность 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, ординарный профессор Центра химической инженерии Университета ИТМО

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО»

Кронверкский пр., д.49, лит. А, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 197101

Тел. +78123288527 e-mail: zuev@hq.macro.ru

Подпись Зуева В.В.
удостоверяю
Менеджер ОПС
Дьячук Ю.А.

