

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Цыбина Александра Игоревича

«Синтез и реакционная способность эпокисоединений на основе 1-фенилциклогептен-4-карбонитрила», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Разработка новых методов синтеза соединений циклогептанового ряда, в том числе полициклических, и исследование их реакционной способности является одной из важных задач органической химии. Такие циклические системы встречаются среди как природных, так и синтетических биологически активных веществ, в том числе – медицинского назначения.

При этом методы синтеза циклогептанов мало изучены. В частности, это относится к влиянию заместителей в исходных субстратах на селективность метатезиса. Особый интерес представляет исследование реакционной способности двойных связей циклогептенов в реакции эпоксидирования. В свою очередь, взаимодействием соответствующих эпоксидов с N- и C-нуклеофилами можно получить широкий спектр аминоспиртов и полициклических биологически активных соединений с циклогептановым фрагментом.

Исходя из сказанного, целевая установка диссертационной работы Цыбина А.И., посвященной разработке метода получения 1-фенилциклогепт-4-енкарбонитрила по реакции метатезиса, исследованию особенностей его эпоксидирования, изучению реакционной способности диастереомерных продуктов эпоксидирования при взаимодействии с различными N- и C-нуклеофилами, разработке метода синтеза (1*R*,4*S*,5*R*)-4-гидрокси-1-фенил-5-винилциклогептанкарбонитрила и получению из него бициклических продуктов по Принсу и Принсу-Риттеру, вполне обоснована, а сама диссертация представляется **актуальной** как в плане расширения ассортимента практически полезных (гетеро)циклических соединений, так и в плане получения новых знаний об особенностях химических превращений функциональных производных циклогептана и циклогептена.

Научная новизна диссертации Цыбина А.И. заключается, прежде всего, в том, что проведено изучение взаимодействия (1*R*,4*s*,7*S*)- и (1*R*,4*r*,7*S*)-4-фенил-8-оксабицикло[5.1.0]-октан-4-карбонитрилов с N-нуклеофилами, взаимодействия (1*R*,4*s*,7*S*)-4-фенил-8-оксабицикло[5.1.0]-октан-4-карбонитрила с C-нуклеофилами,

исследовано поведение (1*R*,4*S*,5*R*)-4-гидрокси-1-фенил-5-винилциклогептанкарбонитрила в условиях циклизаций по Принсу и Принсу-Риттеру.

Практическая значимость работы усматривается в том, что разработаны способы получения 1-фенилциклогепт-4-енкарбонитрила и его эпоксицирования; исходя из соответствующих эпоксидов, получены новые три- и тетразамещенные производные фенилциклогептана; разработан способ получения (1*R*,4*S*,5*R*)-4-гидрокси-1-фенил-5-винилциклогептанкарбонитрила, из которого синтезированы неизвестные ранее бициклические и спиробициклические производные. Вновь полученные соединения могут обладать биологической активностью сами по себе и представляют интерес как исходные для получения новых биологически активных веществ.

Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных по ней выводов обеспечена использованием комплекса современных аналитических методов для изучения строения полученных соединений, и прежде всего – ЯМР спектроскопии (в том числе двумерной NOESY и HMBC), ЖХ/МС и рентгеноструктурного анализа (РСА).

К **достоинствам работы** следует отнести ее рациональное планирование и изящную структуру, что позволило извлечь максимум возможного из синтетических цепочек, проистекающих из 1-фенилциклогепт-4-енкарбонитрила; искусное владение диссертантом современными синтетическими методами, особенно с использованием каталитических гидрирующих систем; тщательное определение сложного пространственного строения полученных диастереомерных продуктов методом 2D-NOESY.

По существу автореферата можно сделать два замечания и задать один вопрос:

1. В автореферате не отражена тема литературного обзора.
2. Судя по содержанию автореферата, вопреки утверждению на с. 2, взаимодействие (1*R*,4*r*,7*S*)-4-фенил-8-оксабицикло[5.1.0]-октан-4-карбонитрила с С-нуклеофилами в работе не изучалось.
3. Почему автор считает, что **все заместители** в тетрагидропирановых фрагментах соединений **31b**, **33b** и **35a** имеют *син*-ориентацию (с. 15)?

Обнаружены следующие погрешности в оформлении автореферата:

1. Неудачное выражение «соединений смеси **7** и **8** различного состава» на с. 7.

2. Второе предложение первого абзаца раздела 2 (с. 7) по сути повторяет первое.

3. Куда «пропали» соединения **9а, 10а, 11а, 14а, 15а, 16а, 19а, 20а**? Они не упоминаются в тексте автореферата, их нет и на схеме 2 (с. 8).

4. На схеме 2 (с. 8) не приведена расшифровка заместителей для соединений **19d, e**.

5. Как можно получить соединение **22а**, исходя из морфолина (первые две строки в таблице 7 (с. 11))? Ср. со схемой 3 (с. 10)!

6. Досадная опечатка в названии таблицы 9 (с. 14): должно быть «Условия циклизации олефина **27**», а не «олефина **32**».

Сделанные замечания не носят принципиального характера или же относятся к незначительным ошибкам оформления, они не умаляют несомненных достоинств рецензируемой работы.

Таким образом, из рассмотрения разделов автореферата «Общая характеристика работы» (заголовок этого раздела почему-то не приведен), «Основное содержание работы» и «Выводы» следует, что Цыбин А.И. успешно справился с задачами исследования и получил **ценные научные и практические результаты**, которые исчерпывающе представлены в указанных разделах автореферата. **Обоснованность и достоверность полученных результатов** обеспечены сочетанным использованием современных методов синтетической органической химии и физико-химических методов анализа (ЯМР, ЖХ/МС, РСА). **Выводы** по работе соответствуют результатам проведенных исследований.

На основании изложенного заключаю, что **рецензируемая диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития синтетической органической химии и химии БАВ**, а именно, в ней разработаны удобные методы получения 1-фенилциклогепт-4-енкарбонитрила, его эпоксипроизводных и гаммы функциональных производных 1-фенилциклогептана на их основе, в том числе полициклических.

Автореферат достаточно информативен и хорошо оформлен. Материалы диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на 2 всероссийских конференциях. Публикации по диссертации адекватно и полно отражают ее содержание.

Считаю, что, судя по автореферату, рецензируемая диссертационная работа по тематике, объектам и методам исследования, обработке и трактовке результатов, представленным на защиту новым научным положениям **соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.03 – органическая химия**. По актуальности, новизне, уровню решения поставленных задач, научной и практической ценности полученных результатов она полностью **отвечает требованиям**, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор **Цыбин Александр Игоревич** безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зав. кафедрой химической технологии
органических красителей и фототропных соединений
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(технического университета)

д-р хим. наук, профессор  С.М. Рамш

«24» октября 2016 г.

Контактные данные

ФИО: Рамш Станислав Михайлович

Почтовый адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26.

Телефон: +7 (911) 724-26-42

e-mail: sramsh@technolog.edu.ru



Наименование организации (полное/сокращенное):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет) / СПбГТИ (ТУ)