

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Коверда А.А. «Закономерности синтеза диастереомерно чистых производных вицинальных циклоалканкарбоновых кислот – мономеров полиамидоимидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

В последние годы оптически активные полиамидоимиды являются перспективными веществами для получения нанокompозитных материалов, находят применение в сегнетоэлектрике и нелинейной оптике, при изготовлении электродов для проведения биоэлектросинтеза, в хиральном хроматографическом разделении и др. В связи с этим, синтез новых хиральных мономеров, содержащих в своей структуре ароматические фрагменты для создания полимерных материалов с уникальными свойствами, является актуальной задачей.

Цель работы Коверда А.А. заключалась в синтезе диастереомерно чистых мономеров алкилированием ароматических субстратов циклоалкен-1,2-дикарбоновыми кислотами, в синтезе диастереомерно чистых имидов, содержащих фрагменты природных аминокислот, а также в исследовании методов селективного синтеза диастереомерно чистых имидов вицинальных фенилциклоалкандикарбоновых кислот, содержащих трифторметильную группу.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- исследование особенностей протекания реакции алкилирования бензола циклоалкен-1,2-дикарбоновыми кислотами в присутствии хлорида алюминия в зависимости от порядка прибавления реагентов;

- разработка методов синтеза диастереомерно чистых фенилциклоалкандикарбоновых кислот;

- разработка методов синтеза диастереомерно чистых имидов производных фенилциклоалкандикарбоновых кислот;

- разработка методов синтеза хиральных аминокислот на основе фенилциклоалкандикарбоновых кислот и мономеров на их основе.

Для решения первой задачи автором была использована реакция Фриделя-Крафтса, с помощью которой ароматический фрагмент целевого мономера алкилировали диастереомерно чистыми синтонами, содержащими циклоалкеновые фрагменты, получаемыми, в свою очередь, с помощью стереоспецифичной реакции Дильса-Адлера. При изучении особенностей реакции алкилирования бензола и его производных было обнаружено, что порядок смешения реагентов позволяет регулировать стереохимический состав продуктов реакции. Исходя из полученных представлений (методы ЯМР, ИК и рентгеноструктурного анализа) о наиболее предпочтительном месте подхода молекулы хлорида алюминия к дикарбоновой кислоте, был предложен механизм реакции, что позволило осуществить решение второй задачи – разработать методики синтеза фенилциклоалкандикарбоновых кислот и способы разделения их изомеров.

Решение третьей задачи – разработка методов синтеза диастереомерно чистых имидов производных фенилциклоалкандикарбоновых кислот, заключалась в исследовании способов имидизации дикарбоновых кислот, содержащих фрагменты трифторметиламинобензола. Поскольку синтез новых хиральных имидов не может быть осуществлен из-за раскрытия имидного цикла в ходе последующего алкилирования, имидизации подвергались уже полученные алкилированные производные дикарбоновых кислот или их ангидриды. Реакцию проводили с триэтиламинем или пиридином в апротонных растворителях. Во всех случаях образовывались только соответствующие имиды. В этой части исследования следует отметить удачное применение методик получения имидов с хорошим выходом в one-pot реакциях.

Для разработки методов синтеза хиральных аминокислот на основе фенилциклоалкандикарбоновых кислот и мономеров на их основе была исследована реакция взаимодействия энантиомерно чистых природных L-аминокислот с

ангидридами соответствующих кислот. В результате автором был осуществлен синтез полиамидоимидов с сохранением конфигурации всех хиральных центров, послуживших основой для получения новых хиральных мономеров, из которых были созданы новые оптически активные полимеры, что свидетельствует в пользу экспериментальных способностей автора.

Строение полученных новых соединений установлено на основании данных ИК-спектров, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгено-структурного анализа. В работе использованы методы капиллярного зонного электрофореза и жидкостной хроматографии.

Научная новизна диссертационной работы Коверда А.А. не вызывает сомнений. Что касается практической значимости, то разработанные автором методы синтеза диастериомерно чистых арилциклогександикарбоновых кислот и их производных успешно использованы для создания новых полиамидоимидов, содержащих хиральные фрагменты.

По теме работы опубликовано 17 работ, из них 5 статей в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК, 17 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Работа соответствует специальности: 02.00.03. – органическая химия.

По тексту автореферата имеются замечания:

- непонятно, кем и в каких условиях получены предшественники мономеров, содержащих циклоалкеновые фрагменты (Ia - Ic);

- положения, выносимые на защиту, не могут быть сформулированы в выводах, поскольку выводы – итоги выполненного исследования, а положения – научные утверждения данного исследования.

Однако перечисленные замечания не снижают значимости обсуждаемой работы.

Диссертация выполнена соискателем в полном объеме и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение, имеющее значение для развития соответствующей

отрасли знаний органической химии. Выводы и рекомендации, представленные в работе, обоснованы.

Диссертационная работа Каверда А.А. отвечает критериям пунктов 9 – 14 Положения ВАК о присуждении ученых степеней, а сам автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Заместитель генерального директора  
по научной работе,  
доктор химических наук

04.06.2019 г.



П.В.Казаков  
Павел Васильевич

Государственный научный центр  
Российской Федерации  
ФГУП «ГосНИИОХТ»  
111024 г. Москва, ш. Энтузиастов, 23  
e-mail: [dir@gosniiocht.ru](mailto:dir@gosniiocht.ru)  
tel. +7-496-673-22-18