

ОТЗЫВ

Петросяна Владимира Анушавановича

На автореферат диссертации Щепочкина Александра Владимировича «Прямая нуклеофильная С-Н функционализация азинов. Электрохимическая версия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Функционализация аренов – ключ к их химическому многообразию, открывающий широчайшие возможности для получения целевых практически полезных веществ. За последние годы признанным и активно исследуемым методом модификации аренов стала функционализация их С-Н связи. Современные подходы к С-Н функционализации включают: окислительные процессы на основе металлокомплексного катализа (I), равно как «metal-free» процессы с участием химических окислителей (II). Наконец с середины прошлого века известны электроокислительные реакции анодного замещения. Недавно показано, что многие из них, отвечая замещению водорода арена на Nu – по сути прямые S_N^H реакции, обозначенные как S_N^H (An), где символ An (анод) указывает на способ их реализации. Этот подход (III) к С-Н функционализации по многим признакам более универсален, чем подходы (I) и (II). Прежде всего, в S_N^H (An) процессах анод используется “green oxidizing agent” и электрический ток с успехом заменяет лишь однократно применяемые (нередко дорогостоящие, или токсичные) реагенты. Вместе с тем в практике реализации таких процессов наиболее широко использованы лишь простейшие Nu (цианирование, алкоксилирование, ацетоксилирование и. т. п.), а в качестве исходных субстратов наименее исследованными являются гетероарены.

С этих позиций не вызывает сомнений актуальность диссертационной работы Щепочкина А. В., которая связана с развитием метода прямой электроиндуцированной С-Н функционализации азинов с использованием в качестве нуклеофилов различных (гетеро)ароматических систем.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют об успешной реализации поставленных задач. Важным аспектом диссертации стала разработка методов синтеза широкого ряда 9,10 дигидроакридинов, в том числе путем прямой функционализации С-Н связи катиона N-метилакридиния с участием С- и Гетероатомных Nu. Были получены разнообразные σ^H -аддукты с С, N, S, P, и O нуклеофильными фрагментами в качестве донорных(акцепторных) заместителей. Эти структуры стали базовыми для проведения дальнейших исследований.

Следующим шагом с опорой на комплекс работ по вольтамперометрическому изучению указанных σ^H -аддуктов и на принципиально важные результаты по

термодинамическому анализу закономерностей анодной ароматизации этих аддуктов, стала разработкой процесса их электроокисления с выходом к соответствующим 9-арилакридинам. Следует особо подчеркнуть новизну этих исследований. Установлено, в частности, что разработанный S_N^H (An) процесс зависит от природы нуклеофильного фрагмента в положении 9 и критерием его успешной реализации является разница энергий диссоциации C-H и C-Nu связей, которая не должна превышать 24,6 ккал/моль. В противном случае анодный процесс обычно протекает с разрывом уже не C-H, а C-Гетероатом связей.

К числу наиболее значимых достижений диссертанта, отличающихся принципиальной новизной следует отнести разработку процессов электроиндуцированной C-H функционализации азинов с реализацией PASE методов их гетарилирования, арилирования и аминирования. Здесь впечатляют не только экологическая привлекательность процесса, но и как правило блестящий (> 80%) выход целевых продуктов.

Следует отметить однако, что приведенные в автореферате данные эксперимента не всегда достаточно прокомментированы (например, табл. 3). Не ясно также, почему реализацию процесса аминирования (раздел 2.4) проводили в гальвано-, а не в потенциостатическом (как во всех других случаях) режиме. Эти замечания не снижают общего положительного впечатления от работы.

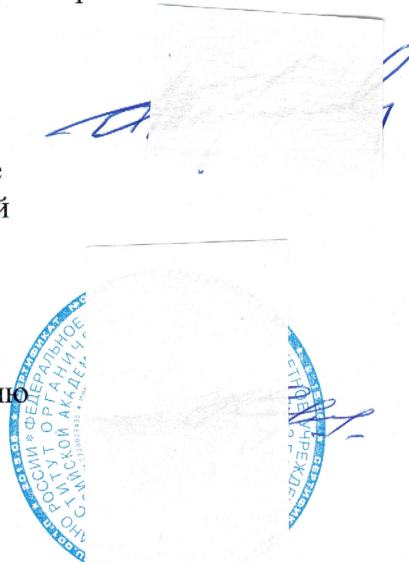
В целом можно заключить, что проведенное автором исследование отличают выраженный новаторский характер и многообещающие перспективы дальнейшего синтетического развития.

Судя по автореферату, актуальность, новизна и значимость результатов диссертационной работы Щепочкина Александра Владимировича отвечают требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Гл. научн. сотр., дхн, профессор
(petros@ioc.ac.ru)
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук (ИОХ РАН)
119991 Москва, Ленинский пр. 47

подпись проф. В.А. Петросяна удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, кхн

02.03.2018



В.А. Петросян

И. К. Коршевец