

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Металлокатализируемые трансформации алленов в синтезе трифторметилсодержащих α -аминокислот и их фосфорных аналогов», представляемая на соискание ученой степени кандидата химических наук, **выполнена** Филипповой Анной Николаевной в лаборатории экологической химии ИНЭОС РАН. В период подготовки и выполнения работы Филиппова А.Н. обучалась в очной аспирантуре (2018-2022 гг.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, в настоящее время работает в лаборатории экологической химии в должности младшего научного сотрудника.

Филиппова А.Н. в 2018 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию «специалист».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель:

Осипов Сергей Николаевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией экологической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории экологической химии, лаборатории π -комплексов переходных металлов и лаборатории физиологически активных фторорганических соединений с участием четырех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

– к.х.н. Грибанов П.С. Почему взаимодействие защищенных α -пропаргил- α -аминокислот с параформальдегидом и вторичным амином идет по реакции Манниха, вместо реакции Краббе? Наблюдалось ли образование диастереоизомеров в реакции получения производных пролина?

– к.х.н. Воробьева Д.В. Отличаются ли условия димеризации малонатного и CF_3 -карбоксилатного аллена?

– к.х.н. Васильева Т.П. Можно ли получить Вос- или Cbz-защищенные аллены?

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Филипповой А.Н. посвящена разработке эффективных синтетических методов получения орнитина, лизина, пролина, а также 1,3-метиленициклобутана и азепин-2-карбоксилатов. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

Впервые разработан эффективный метод синтеза недоступных ранее CF_3 -содержащих производных орнитина и его фосфорных аналогов путем Cu(I) -

катализируемого присоединения первичных и вторичных аминов к алленовой системе соответствующих α -аминокарбоксилатов и α -аминофосфонатов.

Исследована реакция производных α -CF₃- α -аминокислот, содержащих пропаргильную группу в боковой цепи, с параформальдегидом в присутствии вторичного амина в условиях синтеза алленов по Краббе. В результате было установлено, что вместо ожидаемых алленов реакция приводит к селективному образованию продуктов реакции Манниха, соответствующим производным γ,δ -дидегидролизина.

Исследована [2+2]-димеризация CF₃-содержащих алленов в присутствии нафталинсодержащей рутениевой каталитической системы [Cr^{*}Ru(C₁₀H₈)]PF₆/[Et₃NBn]Cl, приводящая к селективному образованию 1,3-метиленциклобутанов с высокими выходами.

Разработан метод получения ранее недоступных трифторметилзамещенных азепин-2-карбоксилатов и азепин-2-фосфонатов. Метод основан на Cu(I)-катализируемой тандемной реакции аминирования/циклизации функционализированных алленинов с первичными и вторичными аминами. Реакция представляет собой новый тип каталитической трансформации алленинов, приводящей к селективному формированию азепинового ядра.

Исследована реакция CF₃-замещенных алленинов с тозилазидом, приводящая к образованию мультифункциональных производных пролина. Установлено, что при катализе солями одновалентной меди реализуется каскадный процесс, включающий [3+2]-циклоприсоединение, перегруппировку кетенимина и Альдер-еновую циклизацию. В результате с высокой диастереоселективностью формируется новый пролиновый каркас.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, разработке методик синтеза новых соединений, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 5 публикациях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, и в 3 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях.

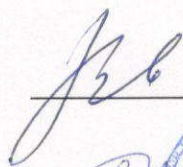
Диссертация «Металлокатализируемые трансформации алленов в синтезе трифторметилсодержащих α -аминокислот и их фосфорных аналогов» Филипповой Анны Николаевны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года № 1093, предъявляемых к диссертационным работам и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории экологической химии, лаборатории π -комплексов переходных металлов, лаборатории физиологически активных фторорганических соединений с участием четырех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 05 июня 2023 года.

На заседании присутствовали 10 человек: д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), к.х.н. Грибанов П.С., к.х.н. Воробьева Д.В., к.х.н. Васильева Т.П., к.х.н. Голубев А.С., м.н.с. Бубнова А.С., д.х.н. Федорова О.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Белкова Н.В. (член совета).

Результаты голосования: «за» – 10 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Председатель коллоквиума



к.х.н., с.н.с. Голубев А.С.

Секретарь коллоквиума



м.н.с. Бубнова А.С.



*Подписи с.н.с. Голубева А.С., м.н.с. Бубновой А.С.,
Ученой секретарице ИНЭОС РАН,
к.х.н. Гуляковой Е.Н.*

4
заверею