ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Беляевой Ксении Васильевны "Цвиттер-ионные аддукты имидазолов, бензимидазолов и конденсированных пиридинов с электронодефицитными ацетиленами: концептуально новые синтетические приложения", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Беляевой Ксении Васильевны затрагивает важное направление органической химии, ориентированной на разработку новых методов и подходов к функционализации фармакологически значимых объектов. Для достижения этой цели была систематически исследована реакционная способность цвиттер-ионных интермедиатов – аддуктов азолов или азинов с электронодефицитными ацетиленами.

Впервые осуществлено стереоселективное введение винильной и 1,3-бутадиенильной групп во второе положение имидазольного кольца, протекающее через цвиттер-ионные и карбеновые интермедиаты.

В основу серии новых трехкомпонентных реакций положен перехват аддуктов имидазолов, бензимидазолов или пиридинов с электронодефицитными ацетиленами такими электрофилами как элементные халькогены, альдегиды, изоцианаты, изотиоцианаты и нитрометан. Эти реакции приводят к неизвестным ранее производным изучаемых гетероциклов.

Было найдено, что использование воды в качестве перехватчика цвиттер-ионных интермедиатов в реакции между 1-замещенными имидазолами или бензимидазолами и ацилацетиленами приводит к ранее неизвестным, ценным строительным блокам для органического синтеза – (*Z*,*Z*)-1,4-диаза-2,5-диенам или (*Z*)-пропениламинофенилформамидам и бензодиазоцинонам. Обнаружена возможность варьирования выходов продуктов двух параллельных реакций раскрытия и расширения имидазольного кольца с помощью изотопного эффекта D_2O.

Взаимодействие цианопропаргиловых спиртов с 1-замещенными имидазолами с протекает также через цвиттер-ионные интермедиаты и заканчивается образованием продуктов теле-замещения, в то время как аналогичная реакция с 1-замещенными бензимидазолами или конденсированными пиридинами приводит к аннелированным продуктам.

Универсальность развиваемой концепции продемонстрирована на примере винилирования триалкиламинов электронодефицитными ацетиленами, протекающего через генерирование цвиттер-ионов, аналогичных образующимся в реакциях с 1,3-диазолами и пиридинами.

Таким образом, открыты новые однореакторные реакции, протекающие без катализаторов в достаточно мягких условиях, которые позволяют вводить сложные, функционализированные заместители в гетероциклическое кольцо, получать восстановленные аннелированные системы, новые высокопотенциальные синтетические блоки для тонкого органического синтеза, содержащие оригинальные сочетания и комбинации функциональных групп.

Заслуживает внимание высокий уровень опубликованных работ в журналах Tetrahedron, Eur. J. Org. Chem., Mendeleev Commun., Synthesis, Химия гетероциклических соединений и др., и апробаций (конференции всероссийского и международного уровня), в которых достаточно полно изложены основные результаты исследования.

Представленные в работе выводы вполне обоснованы. Цель работы автором достигнута, а сопутствующие ей задачи выполнены полностью. Исследование Беляевой Ксении Васильевны имеет высокую научную ценность, а ее результаты вносят существенный вклад в развитие органического синтеза и химии гетероциклических соединений.

К соискателю имеется вопрос. Можно ли по данным ЯМР ^{1}H определить Z- и E – изомер соединения **16б**?

По своему объему, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа является научно-квалификационной и, безусловно,

соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" от 24 сентября 2013 г. № 842, а Беляева Ксения Васильевна достойна присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заведующий кафедрой органической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Южно-Уральский
государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ),
доктор химических наук, профессор Ким Дмитрий Гымнанович
e-mail: kim_dg48@mail.ru
Тел.: (351) 267-95-70
Почтовый адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

13 января 2016 г.

ВЕРНО
ЕД. ДОКУМЕНТОВЕД
О.В. ГРИШИНА

Подпись Д.Г. Кима *заверяю*: