

ОТЗЫВ

на автореферат Митрошиной Инессы Васильевны “Элемент- и карбозамещенные пропинали: селективность реакций с некоторыми *N*-нуклеофилами и комплексообразование с β -циклодекстрином в водной среде”, представленного на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементарорганических соединений.

Функционализированные ацетилены являются молекулами с несколькими реакционными центрами и представляют большой интерес для синтеза сложных органических структур, в том числе природных соединений и фармацевтических препаратов. Введение элементарорганической группы в α -положение к тройной связи вносит определенную специфику в реакционную способность ацетиленов и позволяет ожидать новые маршруты их химических превращений, проводящие к необычным продуктам. Работы в этой области органической химии на протяжении многих лет успешно осуществляются научным коллективом под руководством проф. А.С.Медведевой и расширяют границы применения элементарорганических производных ацетилена в тонком органическом синтезе и в получении практически ценных веществ. Диссертационная работа Митрошиной И.В. является продолжением этих исследований и имеет своей целью изучение реакционной способности ряда элементсодержащих пропиналей в реакциях нуклеофильного присоединения. Значительная часть работы посвящена изучению реакций замещенных пропиналей с нуклеофилами в водной среде в присутствии супрамолекулярного комплексообразователя – циклодекстрина. Определенные перспективы для развития химии элемент- и карбозамещенных пропиналей открываются благодаря их доступности и относительной стабильности.

В качестве наиболее интересных и значимых результатов, полученных диссертантом, отметим следующие достижения: 1. В ходе изучения реакций триметилсилилпропиналя с метиловыми эфирами природных α -аминокислот и с аминокантипирином было установлено, что эти реакции протекают хемоселективно по классическому варианту в среде бензола или, что особенно ценно, воды при комнатной температуре с образованием новых кремнийацетиленовых азометинов, содержащих в своем составе несколько функциональных, в том числе фармакофорных, группировок. Следует отметить необычное протекание реакции триметилсилилпропиналя с метиловым эфиром аланина при нагревании в водно-метанольной смеси с беспрецедентным образованием 1,4-дигидропиридина. 2. Неожиданный интересный результат был получен при изучении взаимодействия фенилпропиналя с 2-аминопиридином в ацетонитриле в условиях кислотного катализа, в результате которого реализуется самосборка неизвестного ранее имидазопиридина. Этот результат убедительно свидетельствует о существенном влиянии природы заместителя при тройной связи в ряду ацетиленовых альдегидов. 3. Интересные и перспективные для дальнейшего использования результаты были получены при изучении закономерностей комплексообразования функционализированных ацетиленов с циклодекстрином в воде. В процессе этих исследований был обнаружен ряд новых фактов и реакций, в частности, установлено влияние природы заместителя при тройной связи на эффективность инкапсулирования ацетилена в полость макромолекулы, найдены необычные реакции димеризации

пропиналей и самосборки сложных молекул в присутствии нуклеофила, обнаружена легкость десилилирования кремнийзамещенных ацетиленов в присутствии циклодекстрина.


В целом, выполнена интересная экспериментальная работа поискового характера с использованием нестандартных подходов при изучении реакционной способности замещенных функционализированных ацетиленов, в результате чего была найдена целая серия новых реакций, что, несомненно, расширяет синтетическое применение этих соединений.

Замечаний принципиального характера по работе нет. Основные претензии относятся к оформлению полученных результатов. Так, в автореферате отсутствуют какие-либо сведения о синтезе исходных субстратов, которые не являются коммерчески доступными соединениями. Цель и название диссертации недостаточно полно отражают объем фактически проделанной работы. В ряде случаев для сравнения собственных результатов с известными ранее реакциями наряду со ссылками желательно привести схемы с комментариями. В рисунках 3, 4 (раздел 6.1) перепутаны обозначения структур, на стр.15 имеется опечатка в ряду заместителей при тройной связи ацетиленов **1a,г, 11** (вместо PhO следует написать PhOCH₂).

Достоверность полученных результатов не вызывает. Аналитическая часть работы включает широкое использование современных методов исследования, таких как ЯМР (¹H и ¹³C с использованием 2D методик), ИК, КР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, с помощью которых надежно установлено строение новых соединений. В ряде случаев экспериментальные результаты дополнительно обоснованы квантово-химическими расчетами.

Автореферат подтверждает высокий уровень экспериментальной и теоретической подготовки автора, демонстрирует тщательность проведенных исследований, обоснованность сделанных выводов. Диссертационная работа Митрошиной И.В. отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории органического синтеза
кафедры медицинской химии и ТОС, д.х.н.

 Кузнецова Т.С.

Старший научный сотрудник
лаборатории органического синтеза
кафедры медицинской химии и ТОС, д.х.н.

 Аверина Е.Б.

ФГБОУВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет

Тел. (495)939-39-69

e-mail: kuzn@org.chem.msu.ru; elaver@org.chem.msu.ru

