

## ОТЗЫВ

об автореферате диссертации Митрошиной Инессы Васильевны  
**«Элемент- и карбозамещенные пропинали: селективность реакций с некоторыми N-нуклеофилами и комплексообразование с  $\beta$ -циклодекстрином в водной среде»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация Митрошиной И.В. посвящена исследованию влияния природы  $\alpha$ -заместителя, катализатора и растворителя на селективность протекания реакций элементзамещенных пропиналей и их углеродных аналогов с некоторыми N-нуклеофилами, а также изучению закономерностей комплексообразования ацетиленовых субстратов с  $\beta$ -циклодекстрином.

Известно, что пропинали, как высокореакционные бис-электрофильные реагенты служат «строительными блоками» для тонкого органического синтеза, а также при получении высокоэффективных антибиотиков природного происхождения, разработке перспективных материалов, обладающих магнитными, электрооптическими свойствами, и участвуют в метаболических процессах. Кроме того, актуальность изучения элементзамещенных пропиналей обусловлена стабилизирующей ролью гетероатомов для субстратов и образующихся аддуктов, меньшей токсичностью в сравнении с углеродными аналогами, специфическими особенностями реакций нуклеофильного присоединения как моделей биохимических превращений в зависимости от природы гетероатома при тройной связи и нуклеофила.

На примере некатализируемой гидратации карбонильной группы  $\alpha$ -замещенных пропиналей диссертанткой показано влияние заместителя и условий реакции на выход и динамику процесса, а также продемонстрирована перспективность использования воды как растворителя в реакциях элементсодержащих пропиналей и их углеродных аналогов с нуклеофилами.

Митрошиной И.В. установлено, что взаимодействие 3-триметилсилил-2-пропин-1-оля с метиловыми эфирами некоторых  $\alpha$ -аминокислот и 4-аминоантипирином в водной среде протекает хемоселективно – по альдегидному центру и с высокими выходами продуктов реакции, являющихся важными кремнийацетиленовыми синтонами в синтезе природных и биологически активных соединений.

Найдено, что при определенных условиях в реакции 3-триметилсилил-2-пропин-1-оля с метиловым эфиром аланина параллельно протекает процесс самосборки неизвестного ранее этинилсодержащего симметричного аминокислотного производного 1,4-дигидропиридина. В результате подобного взаимодействия его углеродного аналога, 3-фенил-2-пропин-1-оля, с 2-аминопиридином в условиях кислотного катализа, в отличие от описанного ранее процесса самосборки производного 1,2-



дигидропиридина, реализуется каскадная самосборка нового производного имидазопиридина, что свидетельствует о существенном влиянии  $\alpha$ -заместителя ацетиленовых альдегидов на направление гетероциклизации. Автором работы предложены схемы последовательной самосборки молекул, а строение продуктов самосборки подтверждено методами ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

Митрошиной И.В. впервые исследовано влияние  $\alpha$ -заместителя ацетиленовых альдегидов в 3-триметилсилил-, 3-триметилгермил-, 3-фенил- и 3-фенокси-2-пропин-1-алях на нековалентное взаимодействие с  $\beta$ -циклодекстрином и установлена перспективность использования последнего для катализа реакций исследованных пропиналей в водной среде. Образование комплексов включения подтверждено методом ROESY.

На примере ряда химических превращений ацетиленовых субстратов в воде в присутствии  $\beta$ -циклодекстрина, в условиях, отвечающих требованиям «зеленой химии», обнаружена эффективность влияния их структурных особенностей на процесс комплексообразования и, как следствие, на направление реакции.

Результаты выполненного исследования существенно расширяют синтетический потенциал элемент- и карбозамещенных пропиналей. Для доказательства структуры полученных соединений широко использовались современные физико-химические методы исследования и квантовой химии. По своей актуальности, новизне полученных данных работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – **Митрошина Инесса Васильевна** – заслуживает присуждения ей искомой ученой степени.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание опубликованных работ.

Ведущий научный сотрудник,  
Лаборатория металлоорганической химии,  
Латвийский институт органического синтеза,  
Д.х.н. Заблоцкая Алла

12.01.2015.

Подпись Аллы Заблоцкой  
Заверяю:  
Ученый секретарь  
Д.х.н. Тутане Ирена

