

## ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., проф. Пономарева Д.А. на диссертацию  
Завьялова К.В. на тему «Реакции замещенных 2-ацил-2-Н-азиринов и их  
производных с Rh(II)-карбеноидами»  
на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия

**Актуальность работы.** Поиск новых направлений синтеза гетероциклических соединений представляет большой интерес, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Изучаемые автором реакции замещенных 2-Н-азиринов с карбеноидами, образующимися при каталитическом действии  $Rh_2(OAc)_4$  на диазочарбонильные соединения, позволяют достичь 2-3-атомного расширения трехчленного кольца и синтезировать функционально замещенные азотсодержащие гетероциклические соединения с различным размером гетероцикла. Принимая во внимание важную роль, которую играют эти соединения в современной фармакологии, можно утверждать, что диссертационная работа К.В.Завьялова вполне актуальна. Актуальность диссертации подтверждается обширным цитированием автором в литературном обзоре самых современных литературных источников, непосредственно относящихся к рассматриваемой проблеме.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.** Научные положения и выводы, сделанные в диссертации, вполне обоснованы и не вызывают сомнений, поскольку базируются на большом взаимосвязанном экспериментальном материале, для которого К.В.Завьяловым выполнена обоснованная научная интерпретация. Научные выводы автора наглядно иллюстрированы схемами реакционных маршрутов изучаемых химических превращений, что является дополнительным обоснованием сделанных К.В.Завьяловым выводов. Для обоснования механизмов изучаемых реакций и выбора наиболее вероятного механизма автором выполнены квантово-механические расчеты с привлечением современных методов DFT mPWB1K/6-31+G(d,p) и B3LYP/6-31+G(d,p). Для подтверждения своих рассуждений и выводов автором широко используются современные литературные данные.

**Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций.** Научные положения и выводы, сделанные автором в диссертации, достоверны и обладают научной новизной. Достоверность полученных экспериментальных данных основывается на квалифицированном применении современной экспериментальной техники, включая различные виды спектроскопии и рентгеноструктурный анализ. Следует отметить тщательное описание раздела, относящегося к экспериментальной части работы, что дополнительно подтверждает достоверность полученных автором данных.

**Общая характеристика работы.** Работа характеризуется четко сформулированной целью исследования, для достижения которой было необходимо решить ряд задач. На всех этапах диссертационной работы

К.В.Завьялов проявил необходимую квалификацию и навыки научной работы. Литературный обзор в компактной и наглядной форме знакомит с современной литературой по получению и химическим свойствам 2*H*-азиринов, а также с синтезом и свойствами 2-азабута-1,3-диенов. Из литературного обзора логически вытекает цель диссертационного исследования – изучить реакции расширения азиринового цикла, протекающие с участием функциональной группы, находящейся в азирине.

Необходимо отметить, что диссертантом выполнена очень большая по объему работа включающая синтез исходных 2*H*-азиринов и  $\alpha$ -диазокарбонильных соединений и далее проведение реакций 2*H*-азиринов с Rh(II)-карбеноидами. Выполнение диссертации, безусловно, потребовало от К.В.Завьялова хорошего владения навыками экспериментальной работы. Например, в ряде случаев автору приходилось применять быстрое хроматографическое разделение лабильных продуктов реакции.

При обсуждении экспериментальных данных по химическим превращениям азиринов К.В.Завьялов проявляет необходимые навыки научного исследователя, в частности, старается всегда дать объяснение неожиданным результатам.

Диссертация очень хорошо оформлена, для автора характерен хороший научный стиль изложения материала, который сопровождается необходимым количеством реакционных схем. Последние аккуратно выполнены и очень наглядны.

Все части работы взаимосвязаны, диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование.

**Цели и задачи** поставленные в диссертации полностью реализованы.

Работа прошла **апробацию**, её результаты доложены на 8 всероссийских и международных конференциях и представлены в 10 публикациях, включая 2 статьи в периодических зарубежных химических журналах.

Автореферат и публикации автора полностью отражают содержание диссертационной работы.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

1. Раздел *Практическая ценность работы* представляет по своей сути ее научную новизну, в то время как раздел *Научная новизна* носит более частный характер и скорее является практической ценностью работы.
2. В диссертации всюду рассматривается катализатор Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>, однако механизм действия этого катализатора в литературном обзоре не указан.
3. Остается неясным строение переходных состояний, использованных для квантово-химических расчетов и для построения энергетических профилей реакций, представленных на рис. 1-3 автореферата.
4. Неясно, почему вычисленные энергии замещенных оксазинов **5c,v,w** и имидоилкетенов **7c,v,w** равны между собой (рис.1 автореферата) в то

время как энергии замещенных азадиенов **4c,v,w** и пирролонов **6c,v,w** заметно отличаются друг от друга? Как различия в активационных барьерах превращений **5c,v,w** в **4c,v,w** позволяют объяснить механизм раскрытия цикла в замещенных оксазинах?

5. Отсутствие схемы с реакциями превращения илидов 12 в оксазины 14 и 15 делает рассмотрение энергетического профиля этой реакции (рис. 2 автореферата) трудным для понимания.
6. Предложенное автором изображение промежуточного соединения в схеме эимеризации *RS,RS-26* в *RS,SR-26* (схема 8 автореферата) не позволяет понять, как происходит эимеризация этих соединений.
7. В выводе 2 автор употребляет термин C<sup>1</sup>-ацильная группа *кинетически дестабилизирует...* Что понимает автор под кинетической дестабилизацией?

В работе содержится **решение задачи**, существенной для органической химии, а именно, разработаны методы синтеза 2*H*-1,3-оксазинов и 1,2-дигидропиримидинов, содержащих при атоме C<sup>2</sup> один или два электроноакцепторных заместителя, а также предложен способ получения замещенных 1,2-дигидро-3*H*-пиррол-3-онов.

Все вышесказанное позволяет сделать заключение, что диссертация Завьялова К.В. «Реакции замещенных 2-ацил-2-*H*-азиринов и их производных с Rh(II)-карбеноидами» является научно-квалификационной работой, которая удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, Завьялов Кирилл Вадимович, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Профессор кафедры химии  
Санкт-Петербургского государственного  
лесотехнического университета,  
доктор химических наук, профессор

Д.А.Пономарев

Контактная информация:  
ФИО: Пономарев Дмитрий Андреевич  
Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5  
Телефон: +7(812) 6709352; +89213879300  
e-mail: dponomarev1@mail.ru



Собственноручную подпись

*Д.А. Пономарев Д.А.*

Ф.И.О.

Управление по кадрам  
ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный лесотехнический  
университет имени С. М. Кирова»

удостоверяет

*В.В. Ширин В.В.*  
25 02 2015 г.