

## ОТЗЫВ

на диссертацию **Иванова Алексея Владимировича** на тему "**Реакции 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений с тиокетонами и ацетиленовыми диполярофилами: синтез *S*-, *N*- и *O*-содержащих гетероциклов**", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности **02.00.03 – органическая химия**

Иванов А.В. представляет к защите квалификационную работу, выполненную в актуальной области синтетической органической химии – химии пятичленных гетероциклов. Интерес к этим соединениям обусловлен их потенциально высокой биологической активностью и широкими перспективами практического использования в медицине и ветеринарии, а также в других отраслях науки и техники.

Диссертант выбрал традиционный и наиболее действенный подход к созданию функционально замещённых гетероциклических систем – реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения алифатических диазосоединений по кратным связям  $C=S$  тиокетонов и  $C\equiv C$  электроноизбыточных и электронодефицитных ацетиленов. Научную новизну исследования составляет обращение к использованию практически неизученных и сравнительно малореакционноспособных 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений в качестве 1,3-диполей. Цель работы состояла в поиске условий, изучении общих закономерностей и механизмов реакций для выбранных пар 1,3-диполя и диполярофила и разработке на этой основе препаративных методов получения неизвестных ранее оксатиолов, тиранов, пиразолов и других соединений.

Проведенные автором сравнительные эксперименты на серии 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений позволили установить, что диазомалонаты и диазокетозэфиры сравнительно легко дают [3+2]-циклоаддукты с ароматическими и алифатическими тиокетонами, диметилацетилендикарбоксилатом и 1-(*N,N*-диалкиламино)пропинами. В то же время, ациклические диазокетоны эффективно взаимодействуют только с тиокетонами, а карбоциклические диазокетоны практически не образуют циклоаддукты ни с одним из использованных диполярофилов.

Интересен результат по изучению путей превращения исходных соединений в конечные продукты. Для этих целей помимо тонкого эксперимента привлекался квантово-химический расчёт высокого уровня энергетических профилей процесса циклоприсоединения. Было показано, что реакции диазокарбонильных соединений с тиокетонами идут по согласованному пятицен-

трованному механизму. Те же диазокетоны с электроноизбыточными ацетиленами реагируют ступенчато по механизму ионного циклоприсоединения. В отсутствие растворителя в последнем случае помимо циклоприсоединения существенный вклад в конечный результат вносит побочный процесс – олигомеризация исходного пропина.

Диссертационная работа Иванова А.В. изложена на 129 страницах. Литературный обзор посвящён обобщению и критическому анализу известных на сегодняшний день данных о реакциях 2-диазокарбонильных соединений с кратными связями ацетиленов и тиокетонов и включает ссылки на основные источники с начала 20-го века до наших дней. Экспериментальная часть работы выполнена тщательно с применением современных методов физико-химического исследования структур новых соединений, таких как ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгено-структурный анализ. Достоверность результатов, полученных с использованием приборной базы центров коллективного пользования СПбГУ, университетов г. Лодзь и г. Лейпцига, не вызывает сомнений. В целом работа написана хорошим языком, лишена сколь-либо существенных замечаний. Выводы обоснованы и отражают основную суть проделанного

Материал диссертации апробирован на конференциях и симпозиумах высокого уровня. По теме исследования опубликовано 9 тезисов докладов и 4 статьи в высокорейтинговых журналах, в том числе, две статьи в журнале, рекомендованном ВАК.

Считаю, что квалификационная работа Иванова А.В. по новизне, актуальности, научной и практической ценности полученных результатов соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Сам диссертант достиг необходимого уровня мастерства, может самостоятельно решать сложные задачи органического синтеза и заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зав. кафедрой органической химии  
ФГБОУ ВПО "МГУ им. Н.П. Огарёва",  
д.х.н., профессор

В.А. Васин.

*В. А. Васин*

