

## Отзыв

официального оппонента на диссертацию Иванова Алексея Владимировича «Реакции 2-диазо-1,3-дикарбонильных соединений с тиокетонами и ацетиленовыми диполярфилами: синтез S-, N- и O-содержащих гетероциклов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Диссертация Иванова Алексея Владимировича посвящена одной из актуальных тем органической химии - синтезу и исследованию реакций циклоприсоединения алифатических диазосоединений, разработке на основе результатов фундаментального исследования новых синтетических методов получения S-, N- и O-содержащих гетероциклов.

Диссертационная работа Иванова А.В. написана на 129 страницах машинописного текста, состоит из предисловия, обзора литературы, посвященного основным закономерностям реакций циклоприсоединения диазокарбонильных соединений к кратным связям, обсуждения результатов собственного исследования, экспериментальной части, приложения, выводов и списка цитируемой литературы из 130 наименований.

В диссертации Иванова А.В., изложению результатов собственного исследования предшествует литературный обзор по реакциям циклоприсоединения алифатических диазосоединений. Необходимо отметить, что литературный обзор написан достаточно подробно и после его прочтения возникает полное представление о разрабатываемой диссертантом тематике. Интересно, что самому обзору предшествует раздел, включающий определение и данные об основных закономерностях реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Во второй главе диссертант приводит результаты собственного исследования по синтезу, теоретическому и экспериментальному исследованию реакций 2-диазо-1,3-

дикарбонильных соединений с тиокетонами и ацетиленами, взаимодействия 1-арил-4-ароил-5-метоксикарбонил-1Н-пиррол-2,3-дионов с бинуклеофильными реагентами.

Рецензируемая диссертационная работа представляет комплексное исследование одной проблемы и включает синтез, спектральные исследования и изучение реакционной способности органических соединений экспериментальными и теоретическими методами. Иванов А.В. выполнил большой объем экспериментальных, теоретических исследований, получил принципиально новые и интересные научные данные, расширил наши знания о химии алифатических diaзосоединений, которые свидетельствуют о большом научном значении, новизне исследования и высокой практической значимости проделанной работы.

Иванов А.В. показал, что diaзодикарбонильные соединения, в зависимости от их строения и температуры проведения процесса взаимодействуют с тиокетонами и ацетиленами с образованием разнообразных S-, O-, N-гетероциклов: оксатиолов, оксатионов и пирандионов. С помощью квантово-химических расчетов Иванов А.В. показал, что циклизация diaзодикарбонильных соединений с тиокетонами соединениями происходит по согласованному механизму, тогда как взаимодействие с электроноизбыточным диалкиламинопропином протекает по ступенчатому пути. Иванов А.В. на основе результатов фундаментальных исследований diaзосоединений разработал препаративные методы синтеза тетразамещенных пиразолов и оксатиолов.

Особенностями рецензируемой диссертации является органичное сочетание фундаментальных и прикладных исследований, экспериментальных и теоретических исследований. Так, большое фундаментальное значение имеют обнаруженные диссертантом новые закономерности протекания реакций diaзосоединений с тиокарбонильными соединениями. Он убедительно продемонстрировал, что продуктами кинетического контроля этой реакции являются оксатиолы, а продуктами термодинамического – ти-

раны. В тоже время разработанные методы синтеза S-, N- и O-содержащих гетероциклов демонстрируют практическое значение работы.

Расчеты высокого уровня были использованы Ивановым А.В. для исследования предполагаемых механизмов исследуемых реакций. С использованием метода, основанного на теории функционала плотности, диссертант локализовал промежуточные соединения и показал, что им соответствуют локальные минимумы на ППЭ реакции. Локализованы переходные состояния, вычислены барьеры циклизаций и раскрытия циклов. Эти данные значительно подкрепили выводы о предполагаемых механизмах. Возникает вопрос об истинности переходных состояний. Как это доказывалось?

На основании данных расчетов Иванов А.В. сделал вывод, что обратимость 1,5-электроциклизации тиокарбонильного илида в оксатиол является следствием относительно низкого активационного барьера раскрытия оксатиола. Интересно, а доказана ли обратимость раскрытия оксатиольного цикла?

На стр. 72 диссертации приведены данные расчетов механизма реакции инаминов с диазодикарбонильными соединениями. Диссертант убедительно показал ступенчатость исследуемой реакции - предполагаемому цвиттерионному интеремедиату соответствует минимум на ППЭ. Низкий барьер его циклизации позволяет мне сделать предположение о псевдоперициклическом (гетероэлектроциклическом), но не об электроциклическом механизме его циклизации в пиразолин. Проверкой моего предположения мог бы стать анализ структуры TS2. Для гетероэлектроциклической реакции оно должно быть плоским, для электроциклической – нет.

Диссертация очень хорошо написана и оформлена. Очень логично подается материал, убедительны и хорошо аргументированы выводы. Ошибок в стиле изложения и опечаток практически нет.. Вместе с тем выводы написаны гораздо хуже. Например, в первом выводе в начале говорится о различном реагировании, а затем дается пояснение образования продуктов реакции, затем о реагировании, затем снова о продуктах. Мне

кажется – это смешение синтетических и теоретических аспектов реакции. Я считаю, что эти данные должны были быть сформулированы в разных выводах. Вывод 3, на мой взгляд, является составным. Но это уже менее категорично. Указанные замечания относятся к оформлению и не меняют моего мнения о высоких научных достижениях диссертанта. Следует отметить очень высокий экспериментальный и теоретический уровень диссертации. Схемы синтеза очень наглядны, предполагаемые механизмы образования синтезированных соединений логичны и строго аргументированы. Высокий уровень результатов диссертационного исследования подкреплен четырьмя статьями и обсуждением на 9 международных и российских конференциях.

Диссертационная работа Иванова А.В. выполнена на высоком научном уровне, выводы диссертации убедительно аргументированы и сомнений не вызывают. Считаю, что по своей актуальности, научному значению и практической значимости рецензируемая диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Иванов Алексей Владимирович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия. Автореферат и диссертация соответствуют по содержанию.

Результаты работы Иванова А.В. могут быть использованы при выполнении различных научно-исследовательских работ в лабораториях по органической химии в системе Российской академии наук и Высшей школы и др. научных учреждениях.

Заведующий кафедрой Технологии  
Органического синтеза Уральского  
Федерального Университета  
Имени первого Президента России  
Б.Н.Ельцина  
Доктор химических наук

Подпись  
заверяю

