

## Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу Валовой Марины Сергеевны «Халконо-поданды в реакциях с ацетоуксусным эфиром и аминоксолами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия**

**Актуальность работы:** Диссертационная работа посвящена одной из актуальных задач органической химии – разработке методов синтеза циклогексенон- и азоло[1,5-*a*]дигидропириминсодержащих подандов реакциями халконо-подандов с ацетоуксусным эфиром и аминоксолами. Особый интерес представляют халконо-поданды, в которых полиэфирным фрагментом соединены две халконовые группы. В литературе совершенно не использован синтетический потенциал халконо-подандов для получения их производных, имеющих шестичленные гетероциклы. При этом практически нет работ по систематическому исследованию влияния среды, температуры и катализатора на направление этих реакций. В связи с этим углубленные исследования процессов взаимодействия халконо-подандов с ацетоуксусным эфиром и аминоксолами с последующей разработкой методов получения подандов, имеющих циклогексеноновые или азоло[1,5-*a*]дигидропиримидиновые фрагменты, являются актуальными задачами.

Диссертационная работа изложена на 141 страницах, состоит из введения, литературного обзора и главы, в которой обсуждаются результаты собственных исследований автора, а также приводятся экспериментальные методики. Диссертация завершается выводами, списком литературы из 155 наименований и приложением. Литературный обзор, посвящен синтезу и свойствам ароматических гетероароматических халконов. Отдельный раздел посвящен реакционной способности халконов в реакциях с бинуклеофилами. Литературный обзор написан хорошим языком, читается легко и с интересом. Он знакомит читателя не только с положением дел в обсуждаемой области синтетической органической химии, но и определяет мотивацию

исследований диссертанта, логично подводя читателя к формулировке цели работы.

**Цель и задачи диссертационной работы:** изучить поведение халконо-подандов в реакциях с ацетоуксусным эфиром и разработать методы синтеза циклогексенон- и азоло[1,5-*a*]дигидропириминсодержащих подандов. Исследовать влияние полиэфирного фрагмента на реакционную способность халконовой группы. Изучить формирование краунофанов при взаимодействии халконо-подандов с бинуклеофилами

**Научная новизна и практическая значимость работы:** Соискателем найдены общие закономерности реакций халконо-подандов с ацетоуксусным эфиром и аминоксололами, в частности склонность к формированию разноразмещенных подандов, функциональные группы которых способны к дальнейшим превращениям. Найдено, что взаимодействие халконо-поданда с одной молекулой аминоксолола приводит к каскадному формированию несимметричных краунофанов, содержащих в цикле азоло[1,5-*a*]дигидропиримидиновый фрагмент. Впервые показано, что оксиды металлов и кремния являются эффективными катализаторами реакции Робинсона с участием замещенных халконов в основных условиях. Впервые показано, что варьирование температуры, природы катализатора и растворителя, концентрация исходных реагентов, может кардинально менять направление реакции 2-этоксихалкона с аминоксололами. Впервые получены продукты атаки эндоциклического атома азота 3-аминотриазола по  $\beta$ -углеродному атому модельного халкона. Впервые при взаимодействии 2-этоксихалкона с 5-аминотетразолом выделены 1,4,5-замещенные-1,2,3-триазолы.

Соискателем разработан эффективный способ синтеза замещенных эфиров циклогексанкарбоновой кислоты, разработаны методы синтеза новых краунофанов, а также подандов с фрагментами азоло[1,5-*a*]дигидропиримидина. Получены соединения, обладающие люминисцентными свойствами, которые можно использовать в качестве

сенсоров на органические основания. Найдено соединение с высокой туберколостатической активностью.

Таким образом, научная новизна диссертационной работы очевидна. Автором внесен заметный вклад в химию халконо-подандов.

Достоверность и новизна основных выводов диссертации не вызывает сомнения. Они базируются на большом объеме экспериментальных данных, хорошо воспроизводимых и согласующихся между собой. Индивидуальность и структура полученных соединений подтверждены данными ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ВЭЖХ, УФ- и флуоресцентной спектроскопии и элементным анализом.

Диссертационная работа тщательно выполнена, претензий по существу к ней нет и имеются лишь несколько незначительных замечаний.

1. С ошибкой приведена структура S-бензилтиомочевины на с. 40.

2. На стр.44, схема 1.38, вместо знака таутомерии написан знак резонанса.

3. В названиях соединений в экспериментальной части в квадратных скобках буквы нужно писать курсивом.

Однако эти замечания имеют в значительной мере формальный характер и никоим образом не снижают достоинств представленной работы.

К соискателю имеются следующие вопросы:

1. Почему в спектрах ЯМР соединений 26 и 28 протоны одной метеленовой группы от этокси группы дают мультиплет?

2. В экспериментальной части под номером 24 даны 2 соединения, а формула одна. Почему между названиями стоит "или"?

3. Почему в спектре ЯМР сигнал протона триазольного цикла соединения 18a находится в более слабом поле чем протон H6, а в соединении 18 b в более слабом поле находится протон H6?

По теме диссертации опубликовано 6 статей из Перечня ВАК. Основные результаты работы были представлены на 13 российских и международных

конференциях. Содержание диссертационной работы хорошо отражено в автореферате.

По объему выполненной работы, ее научному уровню, актуальности научной новизне и значимости результатов диссертационная работа **Валовой Марины Сергеевны** является научно-квалификационной работой, представляющей значительный теоретический и практический интерес, и отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям, представляемым на соискание ученой степени кандидата химических наук, и соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Автор работы, **Валова Марина Сергеевна**, несомненно, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Профессор кафедры теоретической и прикладной химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ), доктор химических наук, профессор

Ким Дмитрий Гымнанович

e-mail: kim\_dg48@mail.ru

Тел.: (351) 267-95-70

Почтовый адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

25 октября 2017 г.

Подпись Д.Г. Кима заверяю:

