

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **БЕЗРУКОВОЙ ЕЛЕНА ВАЛЕРЬЕВНЫ** «Синтез, термические и кислотно-катализируемые превращения 3,3-дифенил-3*H*-пиразолов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук в диссертационный совет Д 999.130.02 на базе Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Гетероциклическая система пиразола привлекает внимание исследователей уже не один десяток лет, а количество работ по химии производных пиразола лишь возрастает. Это обусловлено широким спектром практически значимых свойств пиразолсодержащих структур, многие из которых используются в качестве лекарственных препаратов. Одним из распространенных синтетических подходов к построению пиразольной системы является [1,3]-диполярное присоединение диазосоединений к субстратам, содержащим кратные углерод-углеродные связи. При его реализации возникают проблемы региоселективности процесса и путей трансформации первоначально образующихся циклоаддуктов. В этой связи, *актуальность* научного исследования Елены Валерьевны Безруковой, посвященного получению 3,3-диарил-3*H*-пиразолов и изучению их химического поведения, инициируемого термолизом или кислотным катализом, не вызывает сомнений.

Поставленные в исследовании задачи полностью решены. Осуществлен синтез 3,3-диарил-3*H*-пиразолов прямым 1,3-диполярным циклоприсоединением дифенилдиазометана (ДФДМ) и 9-диазофлуорена к ацетиленовым субстратам или косвенно в результате трансформации 2-пиразолинов, получаемых реакцией ДФДМ с винилсульфонами. Изучены термические превращения 3*H*-пиразолов. Квантово-химическими расчетами показано, что образование 4*H*-пиразолов подчиняется кинетическому контролю (меньшей энергией активации), в то время как 1*H*-пиразолов – термодинамическому контролю (меньшей свободной энергией). Установлена межмолекулярная N→N миграция заместителя в N-ацил- и метоксикарбонил-1*H*-пиразолах и межмолекулярный перенос протона в N-незамещенных 1*H*-пиразолах. Эти превращения подтверждаются квантово-химическими расчетами соответствующих активационных барьеров.

Достоверность полученных диссертантом результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнения. Состав синтезированных продуктов подтвержден данными масс-спектрологии и элементного анализа, а строение – совокупностью данных ИК, УФ, ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектроскопии с привлечением гомо- (^1H - ^1H NOESY) и гетроядерных (^1H - ^{13}C НМВС, Н2ВС) экспериментов. Для ключевых структур строение подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Материал диссертационного исследования опубликован в девяти статьях в Журнале органической химии, апробирован на конференциях международного и всероссийского уровня (7 тезисов докладов).

Вместе с тем, при прочтении автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Корректно ли использование термина «пиразоленины» по отношению к продуктам 1,3-диполярного циклоприсоединения – соединениям **7**, **13**, **14** (С. 9)?
2. В автореферате встречаются неудачные выражения: «реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения активированных этиленов и ацетиленов к диазометану» (С. 3), «высаждении» (С. 6), «квадруpletному» (С. 7), «деазотирование» (С. 5, 9, 11, 14, 15, 21).
3. В таблице 2 и на рисунке 4 (С. 14) дублирующаяся информация представляется избыточной и усложняющей восприятие по причине различного обозначения одних и тех же структур.

4. На С. 10 автор утверждает, что продукт взаимодействия структуры **Е** с ДФДМ – соединение **23** (семичленный бензоксепино[4,5-с]пиразол) получается в результате [3+6]-циклоприсоединения через образование девятичленного цикла. Какие могут быть представлены доказательства протекания такого маршрута реакции?

Высказанные замечания по рецензируемой работе носят, главным образом, характер пожеланий или дискуссионных вопросов и не умаляют научную значимость и очевидные достоинства значительного по объему исследования.

В целом, диссертационная работа «Синтез, термические и кислотнокатализируемые превращения 3,3-дифенил-3Н-пиразолов» является научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности и новизне, уровню решения поставленных задач, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, – Безрукова Елена Валерьевна – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия».

Дата оформления отзыва: 10.02.2019

Декан факультета химии,
доктор химических наук, доцент
(02.00.03 – Органическая химия)

Сергей Валентинович Макаренко

Доцент кафедры органической химии,
кандидат химических наук
(02.00.03 – Органическая химия)

Руслан Измаилович Байчурин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48., 8-812-571-38-00, organic@herzen.spb.ru

РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

подпись

удостоверяю «10» 00 2019 года

Отдел персонала и социальной работы
управления кадров и социальной работы



Ведущий документовед
отдела персонала
и социальной работы

В.В. Рубинчик