

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Гвоздева Валентина Дмитриевича  
**«Алкинилкарбены: генерирование, свойства и применение в синтезе  
полифункциональных алкинилциклопропанов и аннелированных  
азагетероциклов»,**  
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по  
специальности 1.4.3 – органическая химия

Актуальность работы Гвоздева Валентина Дмитриевича вполне обоснована и связана с задачами современного органического синтеза – расширением арсенала универсальных реагентов и методик их широкого использования. Безусловно, такими реагентами являются карбеновые интермедиаты с функциональным заместителем при карбеновом центре, являющиеся объектами исследования Гвоздева Валентина Дмитриевича. Несмотря на свой большой синтетический потенциал, по сравнению с другими типами карбенов эти интермедиаты являются малоизученными. Автор решает такие важные задачи, как разработка способов генерации этих частиц из доступных источников и всестороннее исследование их реакционной способности. В работе найден новый оригинальный подход к генерированию алкинилгалогенкарбенов, основанный на взаимодействии доступных 1,1,1,3-тетрагалогенпропанов с основаниями. Проведено комплексное исследование алкинилгалогенкарбенов с различными субстратами и предложены оригинальные методы получения новых типов карбо- и гетероциклических соединений. Особо стоит подчеркнуть практическую значимость работы с точки зрения потенциала для будущих разработок в области фармацевтической химии. Предложенные методы позволяют получать новые типы азагетероциклических соединений, имеющие в своем составе фармакофорные фрагменты.

Информация, представленная в автореферате диссертации Гвоздева Валентина Дмитриевича, дает полное представление о поставленных и выполненных задачах. Структура и объем работы соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Изложение дается четко, логично, очень грамотно. Оформление всего материала практически безупречно.

Синтетическая часть работы представлена на 59 схемах. Ретросинтетическая схема 1 очень наглядно демонстрирует блестящую идею предложенного подхода к генерированию алкинилгалогенкарбенов. В качестве стартовых соединений

определены тетрагалогенметаны и терминальные алкены, являющиеся вполне доступными и стабильными соединениями. В результате экспериментов подтвердилась гипотеза реализации указанных превращений (4 стадии), требующих присутствия оснований, однореакторным способом без выделения промежуточных продуктов. Представленные далее экспериментальные данные свидетельствуют об эффективности предложенной методики. Выходы труднодоступных алкилгалогенциклопропанов в ряде случаев достигают 70%.

Карбеновые интермедиаты являются трудноуловимыми частицами. В работе Гвоздева Валентина Дмитриевича решена эта проблема. Используя способность определенных пиразолов служить эффективными фотохимическими источниками соответствующих алкилкарбенов в растворе, автору удалось впервые зафиксировать эти интермедиаты, установить их структуру и получить данные об их дальнейших фотопревращениях методом низкотемпературной матричной ИК-спектроскопии. Этот раздел является безусловным украшением представленного комплексного исследования.

Алкилгалогенциклопропаны являются универсальной платформой для синтеза функциональных производных циклопропанового ряда. Гвоздевым Валентином Дмитриевичем были найдены оригинальные методы превращения алкилгалогенциклопропанов в целевые соединения алкил- и винилиденциклопропанового рядов. Разработаны простые препаративные методы получения разнообразных, в том числе ранее не описанных, типов алкилциклопропанов с алкоксильными, аминными, азолильными, арилтиоильными и другими функциональными заместителями в трехчленном цикле. Обнаружен необычный пятистадийный домино-процесс с участием всех трех реакционных центров алкилхлорциклопропанов, приводящий к не описанным ранее азабициклическим структурам.

Степень достоверности результатов, полученных и интерпретированных Гвоздевым Валентином Дмитриевичем, не вызывает сомнений, для подтверждения строения синтезированных соединений использованы классические методы исследования – спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, хроматомасс-спектрометрия, ГЖХ-анализ.

Выводы по диссертационному исследованию Гвоздева Валентина Дмитриевича четко соответствуют поставленным и решенным задачам. Они свидетельствуют о том, что представленное комплексное исследование можно квалифицировать как научное

достижение, которое вносит значительный вклад в развитие технологий синтеза новых соединений, в том числе разработок в области фармацевтической химии. В качестве замечания следует отметить отсутствие информации (и в автореферате, и в диссертации) о прикладном значении целевых соединений исследуемых классов, для которых диссертантом определены оптимальные пути синтеза.

Основные результаты исследований Гвоздева Валентина Дмитриевича опубликованы в ведущих отечественных журналах, хотя, на наш взгляд, заслуживают более высокого международного уровня.

Диссертационная работа Гвоздева Валентина Дмитриевича «Алкинилкарбены: генерирование, свойства и применение в синтезе полифункциональных алкинилциклопропанов и аннелированных азагетероциклов» по актуальности поставленной задачи, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с Положением о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а её автор, Гвоздев Валентин Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Кучин Александр Васильевич

Телефон: (8212)218 477

электронный адрес: [kutchin-av@chemi.komisc.ru](mailto:kutchin-av@chemi.komisc.ru)

рабочий почтовый адрес: 167000, Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48,

Институт химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», академик РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органического синтеза и химии природных соединений

Залевская Ольга Александровна

Телефон: (8212)218 477

электронный адрес: [zalevskayaoa@rambler.ru](mailto:zalevskayaoa@rambler.ru)

рабочий почтовый адрес: 167000, Сыктывкар, ул. Первомайская, д.48,

Институт химии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», доцент, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник

Подписи Кучина Александра Васильевича и Залевской Ольги Александровны удостоверяю,

Ученый секретарь Института химии  
ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН», к.х.н.

15 октября 2024 г.



 Ключкова Ирина Владимировна