

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Белого Александра Юрьевича «Синтез и химические превращения новых полизамещенных циклогептатриенов и 1,2-дiazепинов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

В последние годы большое значение придается поиску новых органических соединений с необычной структурой молекул, позволяющих создавать материалы с оригинальным комплексом практически важных свойств. В настоящее время тенденции современного органического синтеза требуют получения полифункциональных структур из доступных и простых соединений за минимальное число стадий. Одним из таких исходных соединений является впервые синтезированный в лаборатории diaзосоединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогептатриен (ГМЦГ), представляющий интерес для синтеза различных карбо- и гетероциклических соединений.

Характерным свойством ГМЦГ является его легкое депротонирование с образованием циклогептатриеновой системы с отрицательным зарядом, в значительной степени делокализованным на сложноэфирных группах. Так, действие трет-бутилата калия на ГМЦГ с количественным выходом приводит к образованию стабильного енолята, устойчивого на воздухе. Енолят ГМЦГ обладает необычной реакционной способностью и вступает в реакции как с электрофильными, так и с нуклеофильными реагентами. В результате образуется достаточно широкий набор карбо- и гетероциклических структур, что делает ГМЦГ перспективным прекурсором для синтеза оригинальных полифункциональных карбо- и гетероциклических соединений.

В свете вышесказанного актуальность диссертации Белого А.Ю., посвященной разработке новых методов синтеза полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов и их аза-аналогов – 1,2-diazепинов, а также изучению их реакционной способности и физико-химических свойств не вызывает сомнений.

Наиболее существенные результаты, представляющие научную новизну выполненных диссертантом исследований заключаются в следующем:

– Впервые на основе реакций циклизации по схемам  $[2+2+2+1]$ ,  $[4+3]$  и  $[5+2]$  систематически изучены подходы к синтезу полизамещенных циклогептатриенов и 1,2-diazепинов, содержащих три и более электроноакцепторных заместителей в цикле, определены границы применимости рассмотренных методов и оценены константы СН-кислотности гептазамещенных циклогептатриенов, а также разработаны новые методы синтеза производных 2-амино-5-гидрокси-1,2-дигидроизохинолин-1-онов, обладающих флуоресцентными свойствами.

– Разработан новый, препаративный способ получения гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (ГМЦГ) путем замены небезопасного метилдiazоацетата на пиридиниевую соль, получаемую из метилбромацетата и пиридина.

– На основе реакции фенил- и алкоксикарбонилзамещенных цикlopentadiенонов с циклопропенкарбоксилатами или замещенными винилдiazоацетатами разработан метод синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, содержащих до пяти акцепторных заместителей в цикле.

– Разработаны способы получения изомерных электронодефицитных 3,4-diazаноркарадиенов и 1,2-diazепинов взаимодействием тетразиндикарбоксилата с циклопропенкарбоксилатами.

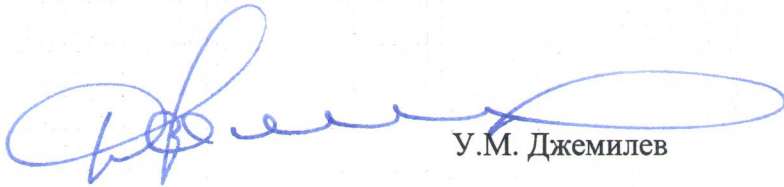
– Исследованы реакции гепта(метоксикарбонил)циклогептатриенида калия (ГМЦГ-К) с ацилгидразинами с привлечением большого ассортимента аминов, вовлекаемых в реакцию с ГМЦГ-К, протекающие с препаративными выходами и приводящие к образованию производных 2-амино-5-гидроксиизохинолин-1-онов. Исследованы флуоресцентные свойства полученных изохинолинонов и показано, что они являются новым кислотно-зависимым типом флуоресцентных молекул и обладают большими значениями Стоксова сдвига, что делает их перспективными для практического применения.

Практическая ценность исследований диссертанта заключается в разработке новой, более эффективной методики синтеза ГМЦГ. Другим важным практическим достижением диссертанта является разработка простого метода синтеза производных 5-гидроксипента(метоксикарбонил)изохинолонов – нового класса флуоресцентных соединений, которые обладают большими значениями Стоксова сдвига и являются кислотно-выключаемыми флуорофорами. Производные 5-гидроксипента(метоксикарбонил)изохинолонов перспективны в качестве флуоресцентных красителей в биологических исследованиях.

Основной материал диссертации отражен в публикациях. Автореферат Белого А.Ю. оформлен в соответствии с требованиями ВАК.

В целом на основании вышесказанного считаем, что диссертационная работа по актуальности, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Белый Александр Юрьевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Научный руководитель  
ИНК УФИЦ РАН  
Член-корреспондент РАН



У.М. Джемилев

Заместитель директора по научной работе  
ИНК УФИЦ РАН  
д.х.н., профессор

 Р.И. Хуснутдинов

Подписи Джемилева У.М. и Хуснутдинова Р. И.

Заверяю

Ученый секретарь, к.х.н.



Д.С. Карамзина

Джемилев Усеин Меметович  
Научный руководитель Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
450075, г. Уфа, просп. Октября, 141  
8(347)284-27-50, e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)  
02.00.03 – Органическая химия

Хуснутдинов Равил Исмагилович  
Зам. директора Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
450075, г. Уфа, просп. Октября, 141  
8(347)284-22-41, e-mail: [khusnutdinov@anrb.ru](mailto:khusnutdinov@anrb.ru)  
02.00.03 – Органическая химия