

## Отзыв

официального оппонента заведующего отделом органического синтеза «Института технической химии» УрО РАН Шкляева Юрия Владимировича на диссертацию Миляуши Сагдатулловны Кадыровой на тему «**3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1H)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Работа Миляуши Сагдатулловны Кадыровой посвящена разработке методов синтеза функционализированных по положению 3 производных хиноксалин-2-онов за счёт перегруппировки Мамедова, что позволило получить замещённые бензимидазолилптеридины, бензимидазолилхиноксалины, бибензимидазолы и их аннелированные производные. Учитывая высокую востребованность новых биологически активных веществ, а также комплексообразователей и материалов для органической фотоники в настоящее время, тему диссертации следует признать **актуальной**.

Диссертационная работа М.С.Кадыровой построена по традиционной схеме и включает введение, литературный обзор, посвящённый перегруппировке Димрота в гетероциклах (**глава 1**), кислотно-катализируемую перегруппировку хиноксалин-онов 5,6-диамино-2-меркапто- и 2,5,6-триаминопиримидин-4-олов (**глава 2**), экологически чистый и эффективный метод синтеза новых  $\alpha, \alpha'$ -дииминолигандов с бензимидазольным фрагментом (**глава 3**), метод одновременного синтеза 2-(бензимидазол-2-ил)хиноксалинов и 3-(бензимидазол-2-ил)хиноксалин-2(1H)-онов (**глава 4**), заключение, основные результаты и выводы, экспериментальную часть, (**глава 5**), список использованной литературы, включающий 245 работ и приложения. Диссертация изложена на 178

страницах печатного текста, содержит 23 схемы, 30 рисунков и 11 таблиц. Существенных замечаний по структуре диссертации у меня нет.

Во **введении** автор обосновывает актуальность, степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, приводит данные о научной новизне, теоретической и практической значимости, а также о методологии и методах исследования и положениях, выносимых на защиту.

**Литературный обзор (глава 1)** посвящён перегруппировке Димрота и включает рассмотрение перегруппировок аннелированных гетероциклических систем с двумя атомами азота и 5-членным циклом, аналогичные гетероциклы с тремя атомами азота, перегруппировку гетероциклических систем с атомами азота и кислорода и 6-членным циклом, аналогичные системы с двумя атомами азота, а также 6-членные гетероциклические системы с атомами азота и серы. В заключение обзора автор делает вывод о необходимости разработки новых методов синтеза аннелированных гетероциклических систем.

Существенных замечаний по структуре и содержанию литературного обзора у меня нет.

Во **второй главе** М.С.Кадырова описывает результаты взаимодействия хиноксалин-2(1*H*)-онов с 5,6-диамино-5-меркапто- и 2,5,6-триаминопиримидин-4-олов в присутствии серной кислоты. Диссертантом оптимизированы условия проведения реакции и установлено, что взаимодействие указанных реагентов ведёт к получению птеридинов, замещённых бензимидазолильным радикалом в положении 5 и, таким образом, показано, что перегруппировка Мамедова может служить удобным инструментом для синтеза ранее не известных ансамблей гетероциклов. Интересно, что введение орто-атома фтора в исходный хиноксалин позволяет провести внутримолекулярное его замещение и получить гексааннелированный продукт.

Следующим этапом исследования (**глава 3**) явилось изучение поведения 4,5-диамино-2,1,3-бензоксадиазола и его сернистого аналога, , что позволило получить региоизомерные (бензимидазол-2-ил)оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалины и (бензимидазол-2-ил)тиадиазоло[3,4-*f*]хиноксалины, а также региоизомерные гептааннелированные гетероциклы. Большое внимание автор уделила особенностям поведения (бензимидазол-2-ил)окса(тиа)диазоло[3,4-*f*]хиноксалинов в условиях проведения ЯМР экспериментов, а также особенностям поведения синтезированных соединений в кристалле. Изучение электрохимического поведения ряда синтезированных соединений позволило М.С.Кадыровой обратить внимание на поведение хиноксалин-2(*1H*)-он-3-карбальдоксимов в реакциях с замещёнными *орто*-ФДА и 2,3-диаминопиридином, чему посвящена **глава 4**.

Диссертантом в модельной реакции хиноксалин-2(*1H*)-он-3-карбальдоксима с *орто*-фенилендиамином оптимизированы условия проведения реакции и показано, что практически количественный выход целевого продукта наблюдается при использовании в качестве среды  $AsOH$  с каталитическим количеством серной кислоты. Применение данной методики позволило М.С.Кадыровой получить представительный ряд продуктов перегруппировки Мамедова и изучить их упаковку в кристалле, что является важным моментом при определении фотофизических свойств. Отдельный интерес представляет синтез симметричных и несимметричных *1H,1'H-2,2'*-бисбензо[*d*]имидазолов, однако сведения о них в экспериментальной части отсутствуют.

**Экспериментальная часть (глава 5)** содержит сведения об использованных для установления структуры приборах и методиках синтеза целевых соединений, позволяющих адекватно воспроизвести полученные результаты. Для доказательства строения синтезированных соединений М.С.Кадырова использует современный набор физико-химических методов

анализа, включая РСА, результаты и их интерпретация сомнения не вызывают.

**В заключении** кратко перечислены основные достижения автора.

**Основные результаты и выводы** отражают суть проделанной автором работы.

**Список литературы** содержит ссылки на 245 источников, преимущественно за последние годы.

**В приложении 1** приведён список новых соединений, полученных в ходе исследования, с указанием страниц, на которых имеются сведения о них.

**В приложении 2** приведены рисунки цикловольтамперограмм некоторых изученных соединений.

**Автореферат** адекватен содержанию диссертации.

Работа написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена и легко читается.

По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых зарубежных журналах.

По работе имеются некоторые замечания, которые касаются в основном оформления.

В работе встречаются опечатки, хотя их количество невелико.

Основная претензия к оформлению автореферата – отсутствие нумерации глав, несовпадение номеров соединений в тексте диссертации и в автореферате, а также различие наименований разделов в диссертации и автореферате.

Указанные замечания не снижают общего весьма благоприятного впечатления от работы.

В целом диссертационная работа Миляуши Сагдатулловны Кадыровой «**3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1H)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов**

**по перегруппировке Мамедова»** соответствует всем требованиям ВАК, установленным в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённых постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года, может рассматриваться как завершённая научно-квалификационная работа, а её автор, Миляуша Сагдатулловна Кадырова, несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Отзыв подготовлен официальным оппонентом - заведующим отделом органического синтеза «Института технической химии УрО РАН» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук доктором химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессором Шкляевым Юрием Владимировичем.

[yushka49@mail.ru](mailto:yushka49@mail.ru), тел. (342) 237 82 89.

Доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия),  
профессор

Шкляев Юрий Владимирович