

## РЕЦЕНЗИЯ

на выпускную квалификационную работу аспиранта Сметанина И. А.  
на тему: "ЭЛЕКТРОНODEФИЦИТНЫЕ 4-ГАЛОГЕН-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНЫ:  
СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЦИКЛИЗАЦИИ".

Интерес к развитию новых методов синтеза соединений, содержащих азабута-1,3-диеновый фрагмент, обусловлен тем, что структуры подобного рода являются ценными интермедиатами для конструирования широкого круга 5- и 6-членных азотистых гетероциклов. Представленная работа как раз и посвящена развитию заложенного в подобных соединениях синтетического потенциала за счет введения в азадиеновый фрагмент функциональных групп, в данном случае, атомов галогена в положение 4, которые, с одной стороны, являются хорошими уходящими группами, а с другой, могут использоваться для тонкой настройки активности реакционных центров в 2-азабутадиене, а также его геометрии.

Работу предваряет хорошо написанный литературный обзор, в котором подробно рассмотрены методы синтеза 2-азабута-1,3-диенов и их реакционная способность, в особенности, в процессах, ведущих к образованию гетероциклических соединений, включающих как реакции циклоприсоединения, так и гетероциклизации с предварительной обработкой бифункциональными нуклеофильными реагентами. Последнее представляет собой очень перспективное и практически нетронутое поле для дальнейших исследований. Особое внимание удалено рассмотрению химии 2,3-дигидроазетов, поскольку синтезу такого рода соединений посвящена существенная часть дальнейших экспериментальных исследований.

В ходе выполнения представленной работы был разработан удобный метод синтеза электронодефицитных 4-галоген-2-азабута-1,3-диенов путем Rh(II)-катализируемой реакций диазокарбонильных соединений с галогенированными азиринами и изоксазолами. При этом автором был использован большой и, главное, репрезентативный набор исходных соединений, которые пришлось предварительно синтезировать. В связи с этим необходимо отметить, что предложенная синтетическая схема обладает достаточной общностью и может быть использована для получения разнообразных соединений подобной структуры. Также нельзя не отметить, что автором проведена работа по оптимизации условий проведения процесса, в результате которой удалось избавиться от побочного образования дигидроазета и получить целевые азадиены с хорошими, а зачастую, и с отличными выходами.

Следующим этапом работы стало изучение процесса термической циклизации азадиенов в 3-галоген-2,3-дигидроазеты и разработана остроумная методика получения этих соединений, обладающих большим синтетическим потенциалом. Кроме того, были сформулированы структурные закономерности протекания этой реакции. И, в заключение, было показано, что енолизуемые 1-ацил-2-азабутадиены способны к циклизации в 5-алкилиден-2,5-дигидрооксазолы.

Нельзя не отметить, что в процессе выполнения работы автор зарекомендовал себя высококвалифицированным исследователем, свободно ориентирующимся в литературе и отлично владеющим самим разнообразными экспериментальными методами органического синтеза. Особенно хочется отметить высокую квалификацию в области спектральных методов установления структуры органических соединений и квантовохимических расчетов.

Таким образом, остается только поблагодарить И.А. Сметанина за прекрасно выполненную работу и предложить оценить ее оценкой "**ОТЛИЧНО**".

Доцент кафедры физической органической химии,  
кандидат химических наук

С. А. Мильцов