

ЗАКЛЮЧЕНИЕ



федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет» по диссертации Кадыровой Миляуши Сагдатулловны
на соискание учёной степени кандидата химических наук

Присутствовали: д.х.н., проф. Мамедов В.А.; д.х.н., проф. Гаврилова Е.Л.; д.х.н., проф. Газизов М.Б.; д.х.н., проф. Гуревич П.А.; д.х.н., проф. Бухаров С.В.; к.х.н., доцент Хайруллин Р.А.; к.х.н., доцент Захаров В.М.; к.х.н., доцент Шаталова Н.И.; к.т.н., доцент Петрова М.А.; к.х.н., доцент Лаврова О.М.; к.х.н., доцент Хайруллина О.Д.; к.х.н., доцент Иванова С.Ю.; к.х.н., доцент Ибрагимов Ш.Н.; к.х.н., доцент Шайхутдинова Л.Р.; к.х.н., доцент Бурангулова Р.Н.; к.х.н. Жукова Н.А.; к.х.н. Мамедова В.Л.; к.х.н. Коршин Д.Э.; к.х.н. Галимуллина В.Р.; аспирант Алгаева Н.Э.; аспирант Кушатов Т.А.

Диссертация Кадыровой Миляуши Сагдатулловны «3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова» выполнена в лаборатории Химии гетероциклических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) и на кафедре Органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ).

В период подготовки диссертации соискатель Кадырова М.С. являлась аспирантом очной формы обучения по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль (направленность) подготовки – Органическая химия в Казанском национальном исследовательском технологическом университете и работала в течение всего времени и по

настоящее время в лаборатории Химии гетероциклических соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

В 2016 г. Кадырова М.С. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (КФУ) по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Научный руководитель – д.х.н., профессор Мамедов Вахид Абдулла оглы – работает главным научным сотрудником, заведующим лабораторией Химии гетероциклических соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и профессором кафедры органической химии КНИТУ.

Слушали: доклад Кадыровой Милиауши Сагдатулловны, доложившей основные результаты диссертационного исследования.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

Д.х.н., профессор Гуревич П.А.: Какова практическая значимость полученных вами соединений? Проверяли ваши соединения на биологическую активность?

Д.х.н., профессор Газизов М.Б.: Прогноз синтезированных соединений на биологическую активность.

Д.х.н., доцент Гаврилова Е.Л.: Сколько новых соединений было синтезировано?

Д.х.н., доцент Гаврилова Е.Л.: При синтезе птеридинов вы использовали в качестве исходного соединения меркаптопиримидины, насколько они доступны, цена?

Д.х.н., доцент Гаврилова Е.Л.: 6 слайд. С какой целью вы нагревали полученное соединение в ДМСО?

Д.х.н., доцент Гаврилова Е.Л.: Растворимость синтезированных соединений, в воде, в органических растворителях?

Д.х.н., доцент Гаврилова Е.Л.: 11 слайд. Конкуренция двух реакций. Почему при использовании о-ФДА получаются два продукта, а при использовании 2,3-диаминопиридина только один? С чем это связано?

С оценкой работы выступили:

Д.х.н. Газизов А.С. (рецензент): Гетероциклические соединения традиционно вызывают значительный интерес химиков-органиков, что связано с широкими возможностями их практического использования – от лекарственных препаратов до функциональных материалов. Особое место занимают бигетероциклические системы, состоящие из различных комбинаций 1,3-азолов и азинов с пиазин(он)овыми и изомерным

им пиримидин(он)овыми фрагментами, благодаря их широкому применению в органическом синтезе, жидких кристаллах, современных функциональных материалах, фармацевтических препаратах и натуральных продуктах. Широкая востребованность таких типов бигетероарильных соединений вызывает необходимость в создании новых синтетических методов их получения.

С учетом этого, диссертационная работа Кадыровой М.С., имеющая целью разработку методов синтеза замещённых бензимидазолилптеридинов, бензимидазолилхиноксалинов, бибензимидазолов, и их гетероконденсированных аналогов на основе перегруппировки Мамедова, с одной стороны, решает важную практическую задачу, с другой – привносит новые фундаментальные знания и способствует более детальному пониманию механизма этой перегруппировки. В совокупности, это определяет **актуальность, практическую значимость и научную новизну** представленной работы.

Диссертационная работа построена традиционно, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения собственных результатов (главы 2-4), экспериментальной части (глава 5), основных результатов и выводов, списка литературы и приложения, в которое вынесены данные циклической вольтамперометрии. Диссертация изложена на 174 страницах, содержит 12 таблиц (автором ошибочно указано 11), 28 рисунков, библиография содержит 244 ссылки.

Изложению собственных результатов предшествует литературный обзор, посвященный перегруппировке Димрота. Несмотря на то, что эта перегруппировка напрямую не относится к теме диссертации, логика автора становится вполне понятна после подробного ознакомления с диссертацией: данные, приведенные в литературном обзоре, позволяют более глубоко понять реакции и превращения, а также их механизмы, изученные автором, и приведение этих данных вполне обосновано. Следует отметить, что каждую главу, посвященную обсуждению собственных результатов, предваряет отдельный мини-обзор с описанием известных подходов к синтезу тех или иных соединений. С одной стороны, это несколько непривычно, тем не менее, такое построение материала хорошо тем, что позволяет сразу оценить, что было известно до автора, и что нового сделано непосредственно в работе.

В ходе выполнения работы диссертантом разработаны методы синтеза обширного ряда различных би-гетероциклических и полициклических соединений – 6-арил-7-(бензимидазол-2-ил)птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионов; (бензимидазол-2-ил)оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинов; 6-арил(метил)-7-(бензимидазол-2-ил)-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-онов; (бензимидазол-2-ил)тиадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинов и (бензимидазол-2-ил) пиразино[2,3-*f*] хиноксалинов; 2-(бензимидазол-2-ил)хиноксалинов и 3-(бензимидазол-2-

ил)хиноксалин-2(1*H*)-онон; бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*g*]птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионон; 7-(1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-ил)-6-фенил-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-она; бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалина и бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*f*] хиноксалина. Исходными соединениями для синтеза целевых гетероциклов послужили гетероциклические аналоги о-ФДА, либо его аза-аннелированные производные, и 3-ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны, ключевой стадией описываемых реакций при этом являлась перегруппировка Мамедова. Следует отметить особое внимание автора к механизмам описываемых превращений, которые обсуждаются весьма подробно и детально. Обращает также на себя внимание весьма дотошное и тщательное установление структуры полученных соединений использованием всего доступного арсенала физических методов исследования – ¹H, ¹³C, ¹⁵N ЯМР-спектроскопии, двумерной ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, а также данных квантово-химических расчетов. Таким образом, **достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных автором выводов** никаких сомнений не вызывает.

Научную новизну работы определяет выявление новых закономерностей протекания перегруппировки Мамедова в ряду 3-ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-онон. Так, автором обнаружено, что кислотно-катализируемая перегруппировка 3-ароилхиноксалин-2(1*H*)-онон под действием 4,5-диамино-6-гидрокси-2-меркаптопиримидина идет региоселективно с образованием одного из двух возможных региоизомеров; выявлено, что реакция хиноксалин-2(1*H*)-он-3-карбальдоксимов с о-ФДА в кислой среде идет с одновременным образованием 2-(бензимидазол-2-ил)хиноксалинон по перегруппировке Мамедова и 3-(бензимидазол-2-ил)хиноксалин-2(1*H*)-онон по реакции Вайденахейгена; установлено, что взаимодействие 3-(2-фторфенил)хиноксалин-2(1*H*)-она с 4,5-диамино-2,1,3-бензооксадиазолом приводит к образованию новых бигетероциклических систем – региоизомерных бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*] и [3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке новых, простых в реализации методов синтеза (бензимидазол-2-ил)птеридин-4(1*H*)-онон, 7-(бензимидазол-2-ил)птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионон; (бензимидазол-2-ил)оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон, (бензимидазол-2-ил)тиадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон, (бензимидазол-2-ил)пиразино[2,3-*f*]хиноксалинон; 7-(бензимидазол-2-ил)-8*H*-имидазо[4',5':3,4]бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазола, 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*]хиноксалина и 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиримидина.

Принципиальных вопросов, затрагивающих суть работы и её основное содержание, после прочтения представленной диссертации не возникает. Тем не менее, имеются **следующие замечания:**

1. На стр. 71 (таблица не пронумерована) приведены выходы индивидуальных изомеров только для соединений **167a** и **168a**. После ознакомления с экспериментальной частью становится понятно, что остальные региоизомеры (**167b-f** и **168b-f**) выделить в индивидуальном виде автору не удалось. Как мне кажется, это стоит отметить и в самом обсуждении результатов.

2. На стр. 77-80, 91-93 обсуждения результатов очень детально обсуждаются данные рентгеноструктурного анализа для соединений **167a** и **155c,e**, соответственно. На мой взгляд, такое подробное обсуждение в работе, посвященной синтетической органической химии, излишне, отвлекает от сути работы, и вполне может быть вынесено в отдельное приложение либо вовсе убрано.

3. На стр. 80-82 (раздел 3.4) обсуждаются электрохимические свойства некоторых синтезированных автором соединений (**167-172**, **174**, **175**). Неясно, как это исследование, интересное само по себе, связано с основной темой работы, и почему именно эти соединения были выбраны для изучения. На мой взгляд, требуется небольшое введение, объясняющее эти моменты. Отмечу, что этот раздел не носит принципиального характера для рассматриваемой работы, и также может быть вынесен в отдельное приложение, что никак не уменьшит научную ценность самой работы.

4. Обращает на себя внимание подробное обсуждение предполагаемых схем для всех изученных реакций, за исключением реакций 3-цианохиноксалин-2-(1*H*)-она **186**. Не подвергая сомнению полученные автором результаты, хотелось бы узнать, с чем это связано.

5. В работе отсутствует ссылка на одну из публикаций автора (Chem. Heterocycl. Compd., 2021, 57, 342–368)

В работе также присутствует некоторое количество опечаток и недочетов оформительского характера. Так, в ряде случаев рисунок (схема) находятся на одной странице, а подпись к ним – на следующей, либо наоборот (стр. 92. рис.30; стр. 96, схема 74 и т.д.), имеется уже отмечавшаяся таблица без номера на стр. 71, на стр. 123 (экспериментальная часть, синтез соединений 171/172) упоминается «чистая смесь региоизомеров», что не вполне корректно, и т.д. В целом, эти замечания являются

техническими, и без особых затруднений могут быть устранены в ходе дальнейшей работы над рукописью.

Диссертационная работа Кадыровой Миляуши Сагдатулловны «3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова» представляет собой на данном этапе исследований **законченную научно-исследовательскую работу**, выполненную на высоком научном уровне. Основное содержание диссертации изложено в 4 тезисах докладов и 4 статьях в изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций. При этом особо хотелось бы отметить уровень этих работ, опубликованных в высокорейтинговых международных журналах (*The Journal of Organic Chemistry*, *Tetrahedron*). Опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа по актуальности и новизне, научной и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и может быть **рекомендована к официальной защите** по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Профессор, д.х.н. Бухаров С.В. (рецензент): Диссертационная работа Кадыровой М. Р. посвящена разработке базирующихся на доступных исходных реагентах методов синтеза функционализированных по положению 3 производных хиноксалин-2-онов и использованию их в реакциях, протекающих по схеме хиноксалин-2-он–бензимидазольной перегруппировки (перегруппировки Мамедова), с целью получения различно замещённых бензимидазоллихиноксалинов, бензимидазоллиптеридинов, бибензимидазолов, и их различно гетерокондесированных аналогов. В диссертационной работе разработаны и систематизированы общие синтетические подходы к построению фармакологически ценных новых бигетероциклическим системам, а именно, 7-(бензимидазол-2-ил)тиоксолюмазины, (7-(бензимидазол-2-ил)-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-оны, 7-(бензимидазол-2-ил)люмазины, (7-(бензимидазол-2-ил)птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионы, (бензимидазол-2-ил)окса(тия)диазоло[3,4-*f*]- и пиазино[2,3-*f*]хиноксалины, а также новые гетероциклические системы, такие как бензо[4',5']имидазо[1'2':1,2]хинолино[4,3-*b* и 3,4-*b*][1,2,5]ксадиазоло [3,4-*f*]хиноксалины, 2-(бензимидазол-2-ил)хиноксалины и 3-(бензимидазол-2-ил)хиноксалин-2(1*H*)-оны, 7-(бензимидазол-2-ил)-8*H*-имидазо[4',5':3,4]бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазол, 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*]хиноксалины и 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридины.

Кадыровой М. С. выявлено влияние растворителей, катализатора и температурного режима, а также природы заместителя в бензольном кольце хиноксалиноновой системы и заместителя в положении 3, на протекание процессов и выход функционально замещённых бигетероциклических систем. Впечатляет основательность и масштаб проделанной работы.

Работа хорошо апробирована.

Отмеченные недостатки

Оформление диссертационной работы требует некоторой коррекции.

Рекомендации

Внести исправления оформительского характера.

Считаю, что рецензируемая диссертационная работа по актуальности и новизне, научной и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и может быть **рекомендована к официальной защите** по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

С положительной оценкой диссертации выступила Гаврилова Е.Л., отметившая актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов и рекомендовала работу к защите.

Постановили: По результатам рассмотрения диссертации Кадыровой М.С. «3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова» принять следующее заключение.

Работа актуальна. Перегруппировки – это, пожалуй, самый элегантный класс реакций в органической химии. Путь от исходного вещества к продукту реакции, осуществляемый через разрыв и образование нескольких химических связей, проходит зачастую без потерь атомного состава. Среди множества примеров перегруппировок гетероциклических систем важное место занимает рециклизация гетероароматических катионов под действием нуклеофилов. Механизм этих перегруппировок аналогичен ANRORC-нуклеофильному замещению, включают они в себя три основных этапа: а) присоединение нуклеофила с образованием аддукта, б) раскрытие цикла, с) повторное замыкание цикла. Эти перегруппировки протекают с рециклизацией с сохранением типа гетерокольца (1), с заменой гетероатома на другой гетероатом (2), с заменой гетероатома на углерод (3), с расширением и сужением цикла (4).

Насколько разнообразными и интересными не были бы перегруппировки, протекающие по ANRORC-механизму, в том числе перегруппировка Димрота, которая является родоначальником этих перегруппировок, в результате они позволяют конструировать только одно кольцо либо отдельного гетероцикла, либо в составе конденсированной системы. В свете этого перегруппировка Мамедова (кислотно-катализируемая перегруппировка хиноксалин-2(1*H*)-онов под действием *N,N*- и *N,C*-нуклеофильных реагентов с образованием гетарилбензимидазол(он)ов) представляет особый интерес, так как в отличие от всех известных перегруппировок, протекающих по механизму типа ANRORC, она открывает новый путь к синтезу бигетероциклических систем, в которых оба кольца конструируются одновременно в условиях перегруппировки. Бигетероциклические системы, состоящие из различных комбинаций 1,3-азолов и азинов с пирозин(он)овыми и изомерным им пиримидин(он)овыми фрагментами, привлекают значительное внимание благодаря их широкому применению в органическом синтезе, жидких кристаллах, современных функциональных материалах, фармацевтических препаратах и натуральных продуктах. Широкая востребованность таких типов бигетероарильных соединений способствует разработке синтетических методов их конструирования.

Среди множества гетероциклических систем для введения бензимидазольной системы мы остановили свой выбор на хиноксалин(он)ах и их азааналогах – птеридинах, а также бензимидазолах. Птеридиновая и бензимидазольная системы входят в состав многочисленных натуральных алкалоидов. Птеридиновый и бензимидазольный гетероциклы используются для дизайна множества соединений с фармакологическими свойствами: противомаларийными, противовоспалительными, антибактериальными, антиастматическими, противогипертоническими.

Получение бигетероциклических соединений с желаемыми фармакологическими свойствами является важным аспектом химии гетероциклов. В этом контексте две кольцевые системы – бензимидазольная и хиноксалиновая, бензимидазольная и птеридиновая (люмазиновая и тиолюмазиновая), бензимидазольная и бензимидазольная, могут привести к ряду региоизомерных бензимидазол-хиноксалинов, бензимидазол-птеридинов, бибензимидазолов, которые могут потенциально создавать новые структуры с необычными биологическими свойствами благодаря синергетическому эффекту. Создание гибридного бигетероциклического скелета, напоминающего молекулы лекарственных средств, имеет существенную интеллектуальную привлекательность.

Работа обладает научной новизной. Разработан метод синтеза новых бигетероциклических систем: 6-арил(метил)-7-(бензимидазол-2-ил)-2-тиоксо-2,3-

дигидроптеридин-4(1*H*)-онов, 7-(1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридин-2-ил)-6-фенил-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-онов и 6-арил-7-(бензимидазол-2-ил)птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионон.

Обнаружено, что кислотнo-катализируемая перегруппировка 3-арoилхиноксалин-2(1*H*)-онов под действием 4,5-диамино-6-гидрокси-2-меркаптопиримидина идет региоселективно с образованием одного из двух возможных региоизомеров, а именно 7-(бензимидазол-2-ил)-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-онов.

Впервые показано, что 7-(бензимидазол-2-ил)-6-(2-фторфенил)-2-тиоксо-2,3-дигидроптеридин-4(1*H*)-оны при нагревании в ДМСО претерпевают внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома фтора азотом бензимидазольного фрагмента с образованием ранее неизвестных гетероциклических систем – бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*g*]птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионон.

Разработан метод синтеза новых бигетероциклических систем: (бензимидазол-2-ил)оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон, (бензимидазол-2-ил)тиадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон и (бензимидазол-2-ил)пиразино[2,3-*f*]хиноксалинон.

Установлено, что взаимодействие 3-(2-фторфенил)хиноксалин-2(1*H*)-она с 4,5-диамино-2,1,3-бензооксадиазолом при кипячении в АсОН *in situ* приводит к образованию новых бигетероциклических систем – региоизомерных бензо[4',5']имидазо[1',2':1,2]хинолино[4,3-*b*] и [3,4-*b*][1,2,5]оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон.

Выявлено, что реакция хиноксалин-2(1*H*)-он-3-карбальдоксимов с 1,2-БДА в АсОН или *n*-BuОН в присутствии H₂SO₄ в качестве катализатора идет с одновременным образованием 2-(бензимидазол-2-ил)хиноксалинон по перегруппировке Мамедова и 3-(бензимидазол-2-ил)хиноксалин-2(1*H*)-онов по реакции Вайденхайгена.

Разработан метод синтеза ранее недоступных бигетероциклических систем, а именно 7-(бензимидазол-2-ил)-8*H*-имидазо[4',5':3,4]бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазола и 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*]хиноксалина.

Практическая значимость и ценность работ соискателя. Заключается в разработке новых простых в реализации и базирующихся на доступных соединениях эффективных методов синтеза (бензимидазол-2-ил)птеридин-4(1*H*)-онов, 7-(бензимидазол-2-ил)птеридин-2,4(1*H*,3*H*)-дионон; (бензимидазол-2-ил)оксадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон, (бензимидазол-2-ил)тиадиазоло[3,4-*f*]хиноксалинон, (бензимидазол-2-ил)пиразино[2,3-*f*]хиноксалинон; 7-(бензимидазол-2-ил)-8*H*-имидазо[4',5':3,4]бензо[1,2-*c*][1,2,5]оксадиазола, 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*]хиноксалина и 2-(бензимидазол-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*b*]пиридина.

Личное участие автора. Автором диссертационной работы проведён анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физических и физико-химических методов исследования.

Цель и задачи работы, обсуждение результатов исследования было проведено соискателем совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором В.А. Мамедовым.

Также соискатель принимал участие в подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы, апробации результатов исследования.

Научные результаты, изложенные в диссертации, достаточно полно опубликованы в следующих публикациях:

1. Mamedov, V.A., One-pot Synthesis of 7-(Benzimidazol-2-yl)- thioxolumazine and lumazine Derivatives via H₂SO₄-Catalysed Rearrangement of Quinoxalinones When Exposed to 5,6-Diamino-2-mercapto- and 2,5,6-Triaminopyrimidin-4-oles / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, A.T. Gubaidullin, V.V. Syakaev, **M.S. Kadyrova**, T.N. Beschastnova, O.B. Bazanova, I.Kh. Rizvanov, Sh.K. Latypov // *J. Org. Chem.* - 2018. – V. 83. – P. 14942–14953.
2. Mamedov, V.A. Acid-Catalyzed Rearrangement of 3-Cyanoquinoxalin-2(1*H*)-ones When Exposed to 1,2-Diaminobenzenes: Synthesis of 2,2'- Bibenzimidazoles / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, **M.S. Kadyrova**, V.V. Syakaev, T.N. Beschastnova, D.N. Buzyurova, I.Kh. Rizvanov, Sh.K. Latypov, O.G. Sinyashin // *J. Org. Chem.* – 2019. – V. 84. – P. 13572–13581.
3. Mamedov, V.A. Environmentally friendly and efficient method for the synthesis of the new α,α' -diimine ligands with benzimidazole moiety / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, **M.S. Kadyrova**, R.R. Fazleeva, O.B. Bazanova, T.N. Beschastnova, A.T. Gubaidullin, I.Kh. Rizvanov, V.V. Yanilkin, Sh.K. Latypov, O.G. Sinyashin // *J. Het. Chem.* – 2020. – V. 57. – P. 2466–2479.
4. Mamedov, V.A. Simultaneous formation of 3-(benzimidazol-2-yl)quinoxalin-2(1*H*)-ones and 2-(benzimidazol-2-yl)quinoxalines from quinoxalin-2(1*H*)-one-3-carbaldoximes when exposed to 1,2-benzenediamines / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, V.V. Syakaev, A.T. Gubaidullin, **M.S. Kadyrova**, T.N. Beschastnova, D.N. Buzyurova, I.Kh. Rizvanov, Sh.K. Latypov, O.G.Sinyashin // *Tetrahedron.* – 2020. – V. 76. – P. 131721.
5. Mamedov, V.A. The Dimroth rearrangement in the synthesis of condensed pyrimidines – structural analogs of antiviral compounds / V.A. Mamedov, N.A. Zhukova, **M.S. Kadyrova** // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2021. – V. 57(4). – P. 342–368.
6. Кадырова М.С., Жукова Н.А., Бесчастнова Т.Н., Сякаев В.В., Ризванов И.Х., Латыпов Ш.К., Синяшин О.Г., Мамедов В.А. Новый метод синтеза 2'-замещенных 2,5'-бибензимидазолов // Молодёжная научная школа-конференция «**Актуальные проблемы органической химии**», Шерегеш, Кемеровская область, 9-16 Марта, 2018. – Стр. 130.

7. Zhukova N.A., Kadyrova M.S., Isaeva A.O., Syakaev V.V., Gubaidullin A.T., Beschastnova T.N., Rizvanov I.Kh., Latypov Sh.K., Mamedov V.A. Facile synthesis of 2,2'-bibenzimidazoles via acid-catalysed rearrangement of 3-cyanoquinoxalin-2(1*H*)-ones when exposed to *o*-phenylenediamines // «**Markovnikov congress on organic chemistry**», Москва-Казань, 21-28 июня 2019. – Стр. 264.
8. Kadyrova M.S., Zhukova N.A., Gubaidullin A.T., Syakaev V.V., Isaeva A.O., Beschastnova T.N., Bazanova O.B., Rizvanov I.Kh., Latypov Sh.K., V.A. Mamedov. Rearrangement of quinoxalinones when exposed to 5,6-diamino-2-mercapto- and 2,5,6-triaminopyrimidin-4-ols – an efficient one-pot method for the synthesis of substituted 7-(benzimidazol-2-yl)(thioxo)lumazines. // «**Markovnikov congress on organic chemistry**», Москва-Казань, 21-28 июня 2019. – Стр. 89.
9. Кадырова М.С., Жукова Н.А., Исаева А.О., Бесчастнова Т.Н., Мамедов В.А. Новый метод синтеза (бензимидазол-2-ил)хиноксалин(он)ов. // «**XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**», 9-13 сентября, 2019. – Стр. 178.

В диссертации автор ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 4 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Кадыровой М.С. «3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова» соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия (02.00.03 – Органическая химия): п. 1 Выделение и очистка новых соединений; п. 3 Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п. 7 Выявление закономерностей типа «структура-свойство».

Соответствие п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней».

Диссертационная работа Кадыровой Миляуши Сагдатулловны «3-Ароил-, 3-гидроксииминометил- и 3-цианохиноксалин-2(1*H*)-оны в синтезе гетарилбензимидазолов и их аза- и конденсированных аналогов по перегруппировке Мамедова» отвечает требованиям п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции). В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и

(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных Кадыровой М.С. в соавторстве.

Диссертационная работа М.С. Кадыровой соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук, и рекомендуется к защите по специальности 1.4.3. Органическая химия (02.00.03 – Органическая химия).

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Органической химии» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет (протокол № 14 от 30.06.2021 г.). Присутствовало на заседании 21 человек. Результаты голосования: «за» - 21 , «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель

Д.х.н., профессор

Гаврилова Е.А.

Секретарь

к.х.н., доцент

Петрова М.А.