

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **Буланова Дениса Александровича**
**« γ -Гидроксипропинали – 1,3-бизлектрофилы в реакциях гетероциклизации с *N*-, *O*-,
C- моно- и бинуклеофилами», представленный на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности **02.00.03 – органическая химия****

Оригинальные исследования, касающиеся производных пропиналя как субстратов с дифференцированными реакционными центрами, успешно проводятся на протяжении последних лет учеными из Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН. Иркутскими химиками уже показан синтетический потенциал пропиналей для химических трансформаций по двум реакционным центрам и их способности к 1,4-нуклеофильным присоединениям для синтеза новых элементарноорганических соединений и синтонов тонкого органического синтеза.

Рассматриваемая диссертационная работа Д.А. Буланова представляет следующий этап развития этого направления и посвящена изучению реакционной способности γ -гидроксипропиналей в реакциях гетероциклизации с *N*-, *O*-, *C*- моно и бинуклеофилами, такими как триметилсилилазид или азид натрия, гидроксилламин, гидразин, 1,2-этандиамины, 1,3-дикарбонильные соединения в енольной форме как *C*,*O*-бинуклеофилы. Объекты исследования - γ -гидроксипропинали содержат три реакционных центра и, как следствие, перед автором стояла задача выявить закономерности протекания реакций мульти-функциональных субстратов и определить тип катализаторов, условий процесса для создания эффективных методов синтеза практически ценных гетероциклических систем.

В работе показано влияние природы нуклеофильных реагентов и условий реакций на хемоселективность гетероциклизации γ -гидроксипропиналей. Установлено, что для *N*,*O*- и *N*,*N*- бинуклеофильных реагентов гетероциклизация протекает как тандемный процесс – сначала 1,2-присоединение одной NH_2 группы реагентов по альдегидной группе субстрата, а затем взаимодействие другого нуклеофильного центра реагента по тройной связи γ -гидроксипропиналей с замыканием в цикл. В результате разработаны методы синтеза гидроксизамещенных изоксазолов, пиразолов, diaзепинов.

Найдены новые и неожиданные трансформации пропиналей с *C*,*O*-бинуклеофилами: в случае двухкомпонентных реакций образуются фураны без сохранения гидроксигруппы, а в случае трехкомпонентной реакции с участием еще и пуш-пульных енаминов образуются пирролы.

Интересные результаты получены диссертантом при изучении димеризации γ -гидроксипропиналей в присутствии Et_3N при MW облучении в течение 1-3 минуты с образованием 1,3-диоксаланов, которые преобразуются в кислой среде в фураноны.

Достоинством представленной работы являются обсуждения механизмов гетероциклизации, которые весьма убедительны в случае нетривиальных трансформаций и не противоречат теоретическим положениям в органической химии.

Достоверность полученных в работе результатов очевидна, структуры новых соединений доказывались с привлечением методов ЯМР ^{13}C , ^1H спектроскопии, 2D экспериментами NOESY, HSQC, HMBC, PCA.

Систематическое исследование позволило диссертанту сделать обобщения по селективности изучаемых реакций, которые логично сведены в выводы.

Автореферат оформлен аккуратно, изложен логично, результаты исследования отражены в 4-ех статьях, рекомендованных ВАК и 2-ух статьях в книге «Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты.» (М.:МБФНП, 2014).

Имеющееся замечание по автореферату совершенно несущественно и касается описки:

в выводах (стр. 18) в пункте 1, а) не верно указывается, что каскадная реакция ацетиленовых γ -гидроксиальдегидов проходит **с генерируемым *in situ*** гидроксиламином. А в разделах 1 и 2 (стр. 4-7) гидроксиламин представлен как реагент.

Считаю, что диссертация по своей актуальности, научной новизне, уровню выполненных исследований и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, а её автор **Буланов Денис Александрович** заслуживает **присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.**

Профессор, д.х.н.
с.н.с. лаборатории гетероатомных соединений
ФГБУН Института нефтехимии и катализа РАН,
адрес: 450075, Уфа, проспект Октября 141
e-mail: vnirara@mail.ru
моб.тел.: 7-917-42-82-402

Внира Рахимовна Ахметова

10.06.2016 г.

Подпись В.Р.Ахметовой удостоверяю:




Равиль Исмагилович Хуснутдинов

Зам. директора Института
нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, профессор, д.х.н.