

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Буланова Д.А. посвящена изучению реакционной способности  $\gamma$ -гидроксипропиналей по отношению к *N*-, *O*-, *C*-моно- и бинуклеофилам и разработке на основе этих реакций препаративных методов синтеза азот- и кислородсодержащих гетероциклов. Данная работа является развитием и составной частью исследований в области химии производных ацетиленов, проводимых в научном коллективе под руководством проф. А.С. Медведевой. Высокая реакционная способность функционализированных ацетиленов и многоплановость их химических превращений делает эти соединения чрезвычайно привлекательными объектами для изучения теоретических аспектов органической химии, а также позволяет использовать для получения новых веществ и материалов с практически ценными свойствами. В частности, функционализированные ацетилены, широко используются в синтезе природных соединений и их аналогов, находят применение в фармацевтике и молекулярной электронике. Алкины, содержащие сопряженную с тройной связью карбонильную группу, являются классическими субстратами в синтезе гетероциклов. Таким образом, актуальность работы Буланова Д.А. не вызывает сомнений.

В ходе выполнения работы диссертантом был получен ряд новых важных результатов, которые имеют также научно-практическое значение. Были найдены условия хемоселективного образования изоксазолов и пиразолов в реакциях  $\gamma$ -гидроксипропиналей с гидросиламином и гидразином, соответственно. На основе этих реакций был разработан препаративный метод синтеза новых гетероциклов, содержащих гидроксилальную группу. Был также разработан эффективный метод синтеза 2,3-дигидро-1,4-дiazепинов на основе реакции  $\gamma$ -гидроксипропиналей с *N*-метилэтилендиамином. При этом автор установил, что реакция пропиналя с *N,N*-бинуклеофилом протекает через кинетически контролируемый продукт 1,2-присоединения – 1,3-дiazолидин.

Интересные и перспективные для дальнейшего использования результаты были получены при изучении пропиналей с бинуклеофилами – дикарбонильными соединениями и их азотными аналогами. Были найдены новые реакции гетероциклизации, катализируемые  $ZnCl_2$ , приводящие к функционально замещенным фуранам и пирролам. К достижениям автора следует также отнести разработку метода синтеза полифункционализированных триазолов на основе реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения триметилсилилазида к тройной связи пропиналей. Нужно отметить, что эта реакция протекает в воде в отсутствие катализаторов, что делает ее



привлекательной для разработки экологически чистых процессов. Несомненной практической значимостью проведенного исследования является разработка препаративного метода синтеза 1,3-диоксоланов ацетиленового ряда, которые благодаря наличию нескольких реакционных центров являются удобными прекурсорами для направленного синтеза биоактивных молекул. К достижениям данной работы следует также отнести наличие механистических схем, объясняющих протекание изученных реакций.

В целом работа производит очень благоприятное впечатление как разнообразное, полноценное исследование, проведенное на высоком уровне, с ясно поставленной целью. Особо хочется отметить безукоризненное доказательство строения полученных соединений с использованием метода ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  (в том числе, с привлечением двумерных методик), ИК-спектроскопии, квантово-химических расчетов (метод GIAO), а также рентгеноструктурного анализа.

В качестве замечаний и вопросов можно отметить следующее: 1) отсутствуют какие-либо сведения о синтезе исходных пропионалей, которые использовались в данной работе и при этом не являются коммерчески доступными соединениями; 2) автор пишет о различных механизмах образования фуранов в реакциях пропионалей с ацетилацетоном в бензоле и в среде дикетона, при этом остается неясным, как растворитель влияет на ход реакции; 3) название диссертации недостаточно полно отражает объем фактически проделанной работы.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которая по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью соответствует п. 9 Положения ВАК "О порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Буланов Д.А., безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Доцент кафедры медицинской химии и ТОС  
доктор химических наук

Аверина Е.Б.

ФГБОУВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Химический факультет  
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет  
Телефон: (495)939-39-69  
e-mail: [elaver@med.chem.msu.ru](mailto:elaver@med.chem.msu.ru)

