

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01**  
**НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ**  
**НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО**  
**СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)**  
**ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 21 июня 2016 г. № 13

О присуждении **Буланову Денису Александровичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация « $\gamma$ -Гидроксипропинали – 1,3-биэлектрофилы в реакциях гетероциклизации с *N*-, *O*-, *C*- моно- и бинуклеофилами» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 14 апреля 2016 г., протокол № 9 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Буланов Денис Александрович, 1988 года рождения, в 2011 г. окончил ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 4 октября 2011 г. по 3 октября 2014 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии карбофункциональных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Медведева Алевтина Сергеевна, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория химии карбофункциональных соединений, заведующая лабораторией.

Официальные оппоненты:

1. Кижняев Валерий Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, Институт нефте- и углехимического синтеза, лаборатория органического синтеза и полимеризационных процессов, заведующий;
  2. Давыдова Мария Петровна, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, группа спин-меченых и ацетиленовых соединений, научный сотрудник,
- дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург в своем положительном заключении, подписанном Соколовым Виктором Владимировичем, доктором химических наук, доцентом кафедры органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, указала, что представленная диссертация, безусловно, вносит заметный вклад в химию

сопряженных алкиналей, а также получающихся из них гетероциклических соединений. Автор продемонстрировал достаточно высокую квалификацию в области синтетической органической химии и современных физических методов анализа структуры соединений. Предложенные методы синтеза могут представлять интерес для многих научных центров, где ведутся исследования по химии гетероциклов.

Замечания и вопросы по диссертации касаются размещения материала и компоновки литературного обзора, правомерности указания автором на первый пример получения изоксазолов из алкиналей, отсутствия масс-спектров и данных РСА для 3-метил-2,5-дигидро-1,2,5-оксадиазола, применения неноменклатурного названия изучаемых 4-гидроксиалк-2-иналей в заголовке диссертационной работы и отсутствия в нём же упоминания о триметилсилилпропинале и триэтилгермилпропинале, также использованных в работе, отсутствия спектров полученных соединений в приложении к диссертации.

Научная значимость работы, её объем, а также достоверность полученных результатов вполне соответствуют требованиям ВАК (п. 9 Положения о порядке присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842). Соискатель заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 11 работ; **4 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Tetrahedron Letters», 5 стр.; 3 статьи в журнале «Журнал органической химии», по 4-5 стр.). Все работы выполнены при непосредственном участии соискателя, интересы соавторов не затронуты; авторский вклад более 70%. Публикации посвящены изучению реакции димеризации ацетиленовых  $\gamma$ -гидроксиальдегидов; мультикомпонентной реакции триметилсилилпропиналя с 1,3-дикарбонильными соединениями и аминокетонами, приводящей к тетразамещенным пирролам; изучению реакции ацетиленовых  $\gamma$ -гидроксиальдегидов с триметилсилилазидом в водной среде; гидратации карбонильной группы замещенных пропиналей в водной среде.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Bulanov, D.A. Highly efficient microwave assisted synthesis of polyfunctional 1,3-dioxolanes from  $\gamma$ -hydroxypropynals / D.A. Bulanov, I.A. Novokshonova, L.P. Safronova, I.A. Ushakov, A.S. Medvedeva // Tetrahedron Lett.- 2016.-Vol. 57, № 2.- P. 172-176.
2. Мареев, А.В. Неожиданная сборка замещенного пиррола из 3-триметилсилилпроп-2-иналя и этил 3-анилинобут-2-еноата / А.В. Мареев, Д.А. Буланов, И.А. Ушаков, А.С. Медведева, Т.Н. Бородина, В.И. Смирнов // ЖОрХ.- 2016.- Т. 52, вып. 3.- С. 452-455.
3. Медведева, А.С. Определяющая роль воды в эффективном некатализируемом синтезе полифункциональных 1*H*-1,2,3-триазолов на основе  $\gamma$ -гидроксипропиналей / А.С. Медведева, М.М. Демина, Т.Л.Х. Нгуен, Ч.З. Ву, Д.А. Буланов, В.В. Новокшенов // ЖОрХ.- 2013.- Т. 49, вып. 8.- С. 1236–1240.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Василевского С.Ф. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); д.х.н., доц. Тихонова А.Я. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); д.х.н., проф. Моржерина Ю.Ю. (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина); д.х.н. Шаглаевой Н.С. (Иркутский национальный исследовательский технический университет); д.х.н., проф. Егорочкина А.Н. и к.х.н. Кузнецовой О.В. (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН); д.х.н., проф. Ахметовой В.Р. (Институт нефтехимии и катализа РАН); д.х.н. Авериной Е.Б. (МГУ им. М.В. Ломоносова); д.х.н. Миронова М.А. (Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина).

В отзывах отмечается, что автореферат оставляет хорошее впечатление, аккуратно оформлен и логично изложен. Работа хорошо спланирована и изящно выполнена и представляет собой цельное, трудоёмкое исследование, в результате которого получена новая фундаментально значимая информация о реакционной способности 4-гидроксиалкиналей с *N,N*-, *N,O*- и *C,O*-бинуклеофилами. Прделан большой объем экспериментальных и теоретических исследований, отмечена тщательность, с которой автор подбирает условия проведения всех описанных в работе реакций, что свидетельствует о высоком уровне подготовки соискателя. Выводы сформулированы кратко, каждый из пунктов логически обоснован и в достаточной степени аргументирован. В качестве практической значимости работы отмечена разработка широкого ряда удобных методик получения гетероциклических соединений.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся рассмотрения альтернативных механизмов реакции образования 1,4-дiazепинов и механизмов образования фуранов, доказательства структуры 3-метил-2,5-дигидро-1,2,5-оксадиазола; перспектив расширения ряда изученных ацетиленовых  $\gamma$ -гидроксиальдегидов с применением арил(гетарил) замещенных алкиналей; отсутствия в автореферате методик синтеза исходных алкиналей.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, химии гетероциклических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает,** что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны методы синтеза новых или ранее труднодоступных функционализированных азот- и кислородсодержащих гетероциклов на основе tandemных реакций 4-гидроксиалкиналей с *N,N*-, *N,O*- или *C,O*-бинуклеофилами;

- разработаны препаративные методы получения 5-(гидроксиалкил)изоксазолов и -пиразолов, 1-метил-2,3-дигидро-1*H*-1,4-дiazепинов на основе тандемных реакций между ацетиленовыми  $\gamma$ -гидроксиальдегидами и бинуклеофилами: гидросиламином, гидразином и *N*-метилэтилендиамином;
- предложен высокоэффективный метод синтеза гидроксиалкил-1*H*-1,2,3-триазолкарбальдегидов на основе 4-гидроксиалкиналей и триметилсилилазида в водной среде;
- найдены условия эффективного синтеза полифункциональных ацетиленовых 1,3-диоксоланов, отвечающие требованиям "зеленой химии";
- на основе реакции триметилсилилпропиналя с гидрохлоридом гидросиламина предложен эффективный подход к 3-метил-2,5-дигидро-1,2,5-оксадиазолу – первому представителю неизвестного ранее ряда соединений;
- осуществлен селективный синтез неизвестных ранее карбонилсодержащих фуранов катализируемой  $ZnCl_2$  реакцией  $\gamma$ -гидроксиацетиленовых альдегидов с ацетилацетоном и полифункциональных пирролов путём мультикомпонентной реакции триметилсилилпропиналя, 1,3-дикарбонильного соединения и пуш-пульного енамина.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

- открыта необычная перегруппировка, предполагающая миграцию алкильного или гидроксильного фрагментов, расположенных в  $\alpha$ -положении к карбеновому центру, в катализируемой  $ZnCl_2$  реакции 4-гидроксиалкиналей с ацетилацетоном с образованием соответствующих функционализированных фуранов; предложен механизм перегруппировки;
- найдено, что реакции гетероциклизации при взаимодействии 4-гидроксиалкиналей с *N,N*-, *N,O*- или *C,O*-бинуклеофилами протекают по типу тандемных процессов, включающих 1,2-присоединение и последующую гетероциклизацию с участием тройной связи;
- показано участие всех трех реакционных центров ацетиленовых гидроксиальдегидов в сборке ацетиленовых 1,3-диоксоланов, тризамещенных фуранов и 3(2*H*)-фуранона.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что:

- разработаны эффективные методы синтеза ранее неизвестных гидроксилсодержащих изоксазолов, пиразолов, триазолов и 1,4-дiazепинов;
- на основе литературных данных определены перспективы практического использования полученных азот- и кислородсодержащих гетероциклов в качестве потенциальных биологически активных соединений, полидентатных лигандов для металлокомплексов, строительных блоков для тонкого органического синтеза;
- разработанные способы получения гетероциклических соединений являются одnoreакторными и базируются на доступных исходных реагентах.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;
- идея базируется на обобщении передового опыта: работа является продолжением систематических исследований по разработке эффективных методов синтеза практически важных азот- и кислородсодержащих гетероциклических соединений на основе реакций 4-гидроксиалкиналей с *N,N*-, *N,O*- или *C,O*-бинуклеофилами;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия и ИК-спектроскопия, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

**Личный вклад соискателя** состоит в выполнении всех экспериментальных работ, непосредственном участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Буланова Д.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изучены закономерности влияния природы *N*-, *O*-, *C*- моно- и бинуклеофилов, катализатора, условий реакции на эффективность и селективность процессов гетероциклизации с участием амбидентных 4-гидроксиалкиналей, решена задача по разработке методов направленного синтеза новых практически важных функционализированных азот- и кислородсодержащих гетероциклов, что имеет существенное значение для химии гетероциклических соединений.

На заседании 21 июня 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Буланову Д.А. ученую степень кандидата химических наук. При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 16 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 25, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель  
диссертационного совета  
академик

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.х.н.

23.06.2016



Трофимов Борис Александрович



Тимохина Людмила Владимировна

