

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Шульгина Руслана Сергеевича
«Трифторметилзамещённые иминопропаргиловые спирты в реакциях с
кислотами», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Диссертационное исследование Шульгина Р.С. посвящено разработке научных подходов и развитию методологических основ направленного синтеза электронодефицитных ацетиленов – CF_3 -иминопропаргиловых спиртов и протекающих на его основе реакций гидратации/циклизации промежуточных соединений, синтеза функционализированных 4-галоген-2,5-дигидрофуранов, трифторметилзамещённых тиоцианатов изотиазолия и 4-тиоцианато-2,5-дигидрофуранов и функционализированных β - CF_3 β -аминоенонов, а также созданию новых методов синтеза CF_3 -содержащих ненасыщенных и гетероциклических соединений.

Ацетиленовые производные благодаря наличию в молекуле тройной связи и свойственной им реакции присоединения (гидратация) или замещения терминального атома водорода являются основой для получения различного типа органических соединений, включая гетероциклические.

В работе продемонстрирована реакция кросс-сочетания имидоилгалогенидов с терминальным протоном ацетиленового спирта в присутствии основания, которая приводит к получению электронодефицитных ацетиленов – CF_3 -иминопропаргиловых спиртов и открывает широкие синтетические возможности реализации вышеупомянутых реакций, а также установить их направленность.

Следует отметить, что при реализации реакции гидратации раскрыт механизм направленности реакции, т.е. в присутствии 2М H_2SO_4 вместо ожидаемых пропаргиловых CF_3 -кетонов образуются 5-гидрокси-3(2*H*)-дигидрофураноны. На основании ^1H ЯМР спектроскопии установлено, что в результате тандемного превращения в этой реакции, сначала гидролизуетс я иминогруппа исходного CF_3 -иминопропаргилового спирта, а затем происходит гидратация тройной связи промежуточного пропаргилового CF_3 -кетона с последующим образованием интермедиата, который далее циклизуется с участием CF_3 -кето- и гидроксильной групп и образуется целевой продукт -фурановое кольцо, что является препаративной научной новизной данной работы.

При изучении реакции CF_3 -иминопропаргиловых спиртов с газообразной HCl , гидротиюцианирования и взаимодействия с карбоновыми кислотами (синтез β - CF_3 β -аминоенонов) автором получен ряд арсеналов: 4-галоген-, 4-этокси-, 4-тиоцианато-2,5-дигидрофуранов, которые служат базовыми материалами для получения потенциальных предшественников лекарственных препаратов и многофункциональных строительных блоков для тонкого органического синтеза. При этом строение полученных соединений доказано современными физико-химическими методами исследования, установлены механизмы и направленность протекающих реакций.

Наличие в составе полученных целевых продуктов нескольких электрофильных и нуклеофильных реакционных центров, образующих единый скелет молекулы, позволяет целенаправленно ее модифицировать, путем взаимодействия с реагентами различного строения, управлять структурой, типом и свойствами конечных продуктов, получая на их основе широкий спектр гетероатомных, в том числе гетероциклических, практически значимых производных.

Достоверность и надежность результатов обеспечена использованием современных методов синтеза, идентификации и анализа синтезированных соединений методами ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{19}F , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализов.

Среди достоинств работы, следует отметить несомненную научную и практическую значимость исследования:

1. В работе решена важная научная задача – разработана методология направленного синтеза новых соединений на основе реакции CF_3 -иминопропаргилового спирта с внутримолекулярными тандемными последовательностями, что открывает возможности направленной модификации указанных соединений в биологически активные гетероатомные структуры.

2. Впервые систематически изучены реакции CF_3 -иминопропаргиловых спиртов с кислотами, и на их основе разработаны новые эффективные пути региоселективного метода синтеза CF_3 -содержащих ненасыщенных и гетероциклических соединений.

3. Проведен анализ зависимости «структура-свойства», которые могут использоваться в направленном синтезе предшественников фармацевтических препаратов.

Всё вышеперечисленное позволяет сделать вывод о значимости полученных автором диссертации результатов для развития химии ацетиленовых производных и получаемых на их основе продуктов.

Таким образом, диссертационная работа Шульгина Руслана Сергеевича «Трифторметилзамещённые иминопропаргиловые спирты в реакциях с кислотами», представляет собой самостоятельно выполненную автором, объемную, грамотно написанную, логически построенную законченную научно-квалификационную работу, обладающую научной новизной, в которой решены все поставленные задачи и достигнуты цели исследования, выводы обоснованы и имеют теоретическое и практическое значение. Экспериментальные данные, полученные диссертантом, достоверны, выполнены с использованием современного оборудования и прошли широкую апробацию в виде выступлений на научных конференциях различного уровня. Результаты диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.3. – органическая химия по областям исследования:

п. 1. «Выделение и очистка новых соединений», п. 3. «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 4. «Развитие теории химического строения органических соединений», п. 7. «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Существенных замечаний нет, вместе с тем, отмечая актуальность диссертационного исследования, его новизну и значимость для науки и практики, хотелось бы высказать следующие пожелания:

Несмотря на перспективы использования CF_3 -иминопропаргилового спирта в органическом синтезе – возможность использования данных соединений в качестве удобных строительных блоков при получении практически значимых продуктов, хотелось бы в качестве пожелания отметить, что в диссертации подробно обсуждены результаты ЯМР-, ИК-спектров, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализов, однако в автореферате эти интерпретации мало обсуждены. В некоторых разделах работы, например при описании продуктов взаимодействия CF_3 -иминопропаргилового спирта, содержащего с хиральный атом углерода при C(3), было бы целесообразно ориентироваться возможность получения оптически активных продуктов на их основе с точки зрения зависимости «структура-свойства» и научной новизне.

Указанные замечания не снижают научной значимости, выполненной автором работы, а по новизне и актуальности полученных результатов, научно-методическому уровню и практической значимости, обсуждаемое диссертационное исследование Р.С. Шульгина отвечает всем требованиям ВАК (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утв.

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лабораторией
«Органического синтеза»
Института химии им. В.И. Никитина
Национальной академии наук Таджикистана,
д. х. н. Пулатов Элмурод Холикулович

ПОДПИСЬ



5.11.2025

Почтовый адрес: 734063,
Республика Таджикистан,
г. Душанбе, ул. Айни 299/2
Телефон: +992 907 85 16 76
E-mail: Pulod510@mail.ru

Подпись д.х.н. Пулатова Элмурода Холикуловича
заверяю, старший инспектор отдела кадров
ГНУ «Институт химии Национальной
академии наук Таджикистана»



Рахимова Ф.А.