

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке ФГАОУ ВО  
«Уральский федеральный Университет  
имени первого Президента  
России Б. Н. Ельцина»  
В. В. Кружаев



«18» марта 2017 года

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Дубовцева А. Ю. «Взаимодействие 5-алкоксикарбонил-4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,2- и 1,3-бинуклеофильными реагентами» по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа Дубовцева Алексея Юрьевича посвящена фундаментальному и систематическому, чрезвычайно **актуальному** исследованию взаимодействия 5-алкоксикарбонил-4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,2- и 1,3-бинуклеофильными реагентами. Главный акцент сделан на изучении реакции пирролдионов с арилгидразинами, мочевинами, ациклическими и циклическими енаминами, циклическими енолами и энгидразинокетонами, а также изучению влияния пространственных и электронных факторов на направление этих взаимодействий.

Дубовцев А. Ю. выявил и сформулировал основные закономерности реакций полиэлектрофильных гетероциклических соединения ряда пиррола с 1,2-*N,N*-, 1,3-*N,N*-, 1,3-*C,N*- и 1,3-*C,O*-бинуклеофильными реагентами. Им определены ключевые факторы, влияющие на селективность и регионаправленность исследуемых реакций. В частности, он обнаружил, что пиррол-2,3-дионы первоначально реагируют с бинуклеофильными реагентами путём 1,4-присоединения одного из нуклеофильных центров к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенному карбонильному фрагменту пирролдионов (атому  $C^5$ ). Алексей Юрьевич показал, что последующее направление реакции с

бинуклофильными реагентами зависит от активности второго нуклеофильного центра этих реагентов и пространственных факторов, развивающихся в процессе образования новой сигма связи. Он убедительно продемонстрировал возможность раскрытия пиррольного цикла в процессе этих взаимодействий. Диссертант также выявил круг реакций, в которых цикл остается неизменным, что открывает перспективы модификации пиррольного цикла.

Наибольшей новизной представляют исследования пирролдионов с енолами. Дубовцев А. Ю. впервые исследовал реакции 5-алкоксикарбонил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с енолами. Он обнаружил двойственную реакционную способность енгидразинокетонов в реакциях с 5-алкоксикарбонил-4-ароил-1*H*-пиррол-2,3-дионами.

Установленные диссертантом закономерности реакций 5-алкоксикарбонил-4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с разнообразными 1,2- и 1,3-бинуклофильными реагентами, определение влияния пространственных и электронных факторов на протекание этих процессов свидетельствует о **теоретической значимости и высокой научной новизне** рецензируемой диссертационной работы.

На основе проведенного комплекса исследований Дубовцев А. Ю. разработал препаративный метод синтеза ранее неописанных функционально замещённых 5-арилкарбамоил- и 4-арилоксамоил-1*H*-пирролов, модифицировал известные и разработал новые методы синтеза гетероциклических систем, спироциклических имидазолпирролов, бициклических пирролов, кумаранилпирролов, а также пирролов, спиросочлененных с другими циклическими соединениями. Им разработан новый метод синтеза гетероциклических соединений 1*H*-пироло[3,4-*b*]пиридина и изоксазоло[5,4-*b*]пиридина.

Диссертант тщательно изучил синтетические возможности предлагаемых методов, определил область ограничения, провел дополнительные исследования для увеличения их эффективности.

Обстоятельно изучены возможности, достоинства и ограничения новых методов, проведен ряд исследований по оптимизации методов. Эти данные свидетельствуют о высоком **практическом значении** рецензируемой диссертационной работы.

В результате проделанной диссертантом работы было получено большое количество новых соединений. Их строение подтверждено с использованием комплекса физико-химических методов: ИК, ВЭЖХ-МС,  $^1\text{H}$  ЯМР, в ряде случаев – с использованием гомо/гетероядерных корреляционных экспериментов. Особо следует отметить, что для доказательства строения ключевых соединений диссертант активно использовал метод РСА. Все это дает возможность утверждать, что полученные результаты являются достоверными. Основные положения и выводы диссертации достаточно обоснованы и вполне соответствуют поставленным целям и задачам.

Содержание диссертации достаточно полно отражено в публикациях. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Материал представленной работы прошел достаточную апробацию на всероссийских и международных конференциях.

**По работе имеется ряд вопросов и замечаний:**

1. В чем отличие реакционной способности (скорость, направление) енолов по сравнению с енаминами в реакциях с пирролдионами?
2. В плане дискуссии. Считаю, что отождествление терминов «рециклизация» и «перегруппировки» не совсем корректно, хотя очень распространено в отечественной научной литературе. Рециклизация, скорее всего, должна относиться ко второй стадии процесса перегруппировки.
3. В автореферате отсутствует нумерация глав.
4. В литературном обзоре не отражены методы синтеза 1*H*-пиррол-2,3-дионов.

Высказанные замечания хотя и влияют, но не снижают хорошего впечатления от проведенного исследования.

Защищаемые положения диссертантом отражают **научную значимость**, большой вклад соискателя и **практическую значимость** работы. Результаты исследований подтверждены опубликованием пяти статей в российских и международных журналах и патента Российской Федерации. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Работа выполнена с использованием современных методик исследования, современных методов физико-химического анализа и обработки полученных результатов.

**Структура и объем работы.** Материал диссертации изложен на 158 страницах, включает 16 рисунков, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, трех глав, выводов, заключения и приложения. Список литературы состоит из 113 наименований.

#### **Общее заключение по диссертации**

Результаты исследований, приведенные в данной работе, могут быть рекомендованы к изучению и использованию в специализированных организациях научно-исследовательского профиля, при выполнении ОКР, связанных с синтезом азотсодержащих гетероциклов (ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова, ИОХ им. Н. Д. Зелинского, Институт нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) и др.)

Резюмируя вышесказанное, можно указать, что представленная к рассмотрению диссертация является цельным, обстоятельным и законченным научным исследованием, которое по актуальности задачи, теоретической и экспериментальной проработанности, достоверности результатов, новизне и полученным практически важным результатам удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), как квалификационная научная работа, в которой на

основании выполненных автором исследований разработаны теоретические и прикладные положения, совокупность которых можно квалифицировать как решение важной научной задачи в области химии 1*H*-пиррол-2-3-дионов, а ее автор – Дубовцев Алексей Юрьевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук, заведующим кафедрой Технологии органического синтеза (02.00.03 – Органическая химия) и обсужден и утвержден на научном заседании кафедры Технологии органического синтеза ФГАОУ ВО «Уральский федеральный Университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, протокол № 4 от 27 марта 2017 г. На заседании присутствовало 17 человек.

Результаты голосования: «за» - 17 (единогласно), «против» - нет, «воздержались» - нет.

Заведующий кафедрой Технологии органического синтеза,  
доктор химических наук,  
профессор



Василий Алексеевич Бакулев

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, дом 19; телефон: +79221396813 e-mail: [v.a.bakulev@urfu.ru](mailto:v.a.bakulev@urfu.ru)

Личную подпись Бакулева Василия Алексеевича, д.х.н., проф., заведующего кафедрой Технологии органического синтеза заверяю:

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ  
УРФУ  
МОРОЗОВА В.А.

