

Отзыв

официального оппонента

на диссертационную работу Усачева Сергея Александровича «Синтез и реакционная способность 4-арил- и 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2-пиронов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность. Диссертационная работа С. А. Усачева является систематическим исследованием в области синтеза и химических превращений фторсодержащих гетероциклических соединений – 2-пиронов и их производных. В настоящее время к данному классу соединений проявляется большой научный и практический интерес.

Богатые синтетические возможности 2-пиронов становятся еще более разнообразными при введении в эти молекулы фторсодержащих заместителей. Кроме того, замена атомов водорода на атомы фтора повышает биологический потенциал соединений и способствует стимулированию работ по синтезу фторсодержащих субстратов на основе синтонного подхода.

Актуальность представленной диссертационной работы объясняется, с одной стороны, доступностью фторсодержащих 2-пиронов, а, с другой стороны, значительными пробелами в теоретических знаниях о маршрутах реагирования этих соединений с различными нуклеофилами, а также в реакциях циклоприсоединения и ацилирования. Направленность данного исследования на получение веществ с потенциальной биологической активностью создает дополнительные предпосылки для перспективы использования результатов работы в прикладных областях.

В соответствии с поставленной целью автором выполнен весь необходимый для ее достижения комплекс исследований, включая:

- разработку метода синтеза 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2Н-пиран-2-онов и 4-арил-6-трифторметил-2Н—пиран-2Н-2-онов;
- изучение взаимодействия полученных соединений с O-, S-, N- и C-нуклеофилами;
- изучение реакции циклоприсоединения с азометин-илидом;
- получение на основе исследуемых соединений (с)аннелированных производных 2-пиронов.

В рамках приведенной последовательности расположение материала диссертации имеет логическую целостность и оставляет впечатление законченного научного труда.

Новизна, научная и практическая значимость диссертационной работы определены самой целью проведения исследований - проникновением в малоизученную область фторсодержащих производных 2-пиронов, что позволило впервые систематически изучить взаимосвязь структуры этих соединений с направлением химических превращений их в зависимости от характера действующего реагента и условий проведения процесса.

Объем и структура диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

В литературном обзоре подробно рассмотрены известные методы синтеза и реакционной способности фторалкилированных 2-пиронов. Автором проведена систематизация сведений по результатам предыдущих исследований. Литературный обзор в полной мере отражает состояние дел в рассматриваемой области. Вопрос вызывает лишь отсутствие конкретных примеров практического применения 2-пиронов.

В экспериментальной части приведен большой фактический материал (только неописанных соединений получено 80). Состав и структура синтезированных веществ подтверждена квалифицированным

применением современных физико-химических методов (ИК- и ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ). Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Вызывает вопросы система нумерации соединений. Так сразу после соединений 30 диссертант переходит к соединению 32. В дальнейшем отсутствуют соединения под номерами 35, 36, 39, 41-43.

Тем не менее, результаты, представленные в экспериментальной части, впечатляют своим объемом и могут рассматриваться как основательный фундамент для дальнейших исследований в области химии фторсодержащих 2-пиронов.

Возвращаясь к существу сделанного диссертантом, следует отметить, что к наиболее впечатляющим достижениям можно отнести впервые осуществленные реакции [3+2]-циклоприсоединения 2-пиронов с N-метилазометин-илидом, а также реакции 2-пиронов с азидом натрия.

Введение в положение 6 трифторметильного заместителя позволило в ряде случаев получить нетривиальные результаты в реакциях с нуклеофилами. В то же время хотелось бы видеть в обобщенном виде сравнительные характеристики реакционной способности фторсодержащих 2-пиронов и классических аналогов.

При чтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы:

- 1). Как можно в целом объяснить эффект введения трифторметильной группы на реакционную способность 4-арил- и 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2-пиронов?
- 2). В целях диссертационной работы указано изучение взаимодействия полученных 2-пиронов с O-, S-, N- и C-нуклеофилов. Однако в экспериментальной части отсутствуют данные по C-нуклеофилам.
- 3). Чем объясняются столь умеренные выходы целевых 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2-пиронов, когда по данным ЯМР F^{19} на

первом этапе целевой интермедиат составляет 80% в реакционной массе?

4). В литобзоре (стр.15) приводится метод синтеза 4-арил-6-трифторметил-2-пиронов на основе конденсации арилидентрифторацетонов с фенилтиоуксусной кислотой (выходы целевых продуктов составляют 61-99%).

Проверялся ли этот метод синтеза для получения исходных 2-пиронов?

5). При получении 4-арил-6-трифторметил-2-пиронов выходы рассчитывались от 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2-пиронов. Не правильнее было бы вести расчеты выходов, исходя из 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионон?

Оценивая работу С. А. Усачева в целом, следует подчеркнуть еще раз высокий экспериментальный и теоретический уровень диссертации. Автор обогатил новыми типами веществ химию гетероциклических соединений. Все результаты и выводы диссертации являются новыми и значительными.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 6 статьях в журналах, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, а также доложены в виде тезисов на 10 международных и российских конференциях в России (г. Екатеринбург, г. Санкт-Петербург) и ФРГ (г. Бремен).

Диссертационная работа Сергея Александровича Усачева на тему «Синтез и реакционная способность 4-арил- и 4-арил-3-карэтокси-6-трифторметил-2-пиронов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для развития химии фторсодержащих гетероциклических соединений. По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне диссертация С. А. Усачева отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и отвечает критериям, изложенным в п.9

Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор Сергей Александрович Усачев несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Запевалов Александр Яковлевич,
доктор химических наук, 02.00.03 – Органическая химия,
старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник
лаборатории фторорганических соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института органического
синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук
(ИОС УрО РАН)
Запевалов АЯ.

14.10.2020г.

620108, Россия, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской / Академическая, д. 22 / 20.
Тел./факс: + 7 (343) 369-30-58
e-mail: zapevalov@ios.uran.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)
Адрес: 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской /
Академическая, д. 22 / 20. Тел./факс: + 7 (343) 369-30-58. Адрес
сайта: <https://www.ios.uran.ru>.

Подпись Запевалова А.Я. заверяю:
Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.:
Красникова О.В.

14.10.2020г.

Я, Запевалов Александр Яковлевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 02.02.20, и их дальнейшую обработку.