

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Усачев Сергей Александрович
«Синтез и реакционная способность
4-арил- и 4-арил-3-карбэтокси-6-трифторметил-2-пиранов»
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

В последние десятилетия одной из наиболее динамично развивающихся областей органической химии стала химия гетероциклических соединений. Они играют важную роль в различных областях науки и техники, а особенно медицины. Гетероциклы, в структуру которых входит фрагмент 2*H*-пиран-2-она, часто встречаются в биологически активных природных соединениях. Поэтому расширение круга таких веществ является перспективным и актуальным и диссертант убедительно аргументировал во введении выбор темы.

Цель работы Усачева С.А. заключалась в разработке эффективного метода синтеза замещенных 6-трифторметил-2*H*-пиран-2-онов и исследование особенностей их химических свойств, обусловленных структурой и наличием трифторметильной группы. До исследований, начатых диссертантом, 4-арил-6-трифторметил-2*H*-пиран-2-оны были практически не доступны и их химические свойства мало изучены.

В связи с этим **актуальность и новизна диссертации не вызывает сомнений**, а объекты исследований представляют **практический интерес**.

Судя по приведенным в автореферате результатам, **цель успешно достигнута**.

Усачев С.А. логично построил цепочку исследований и получил *ценные результаты*. На основе разработанных методов получены новые трифторметилированные 2-пираны и детально изучена их реакционная способность:

- при взаимодействии с O-, S-, N- и C-нуклеофилами,
- в реакциях циклоприсоединения с азометин-илидом,
- трансформации под действием концентрированной серной кислоты.

Это позволило синтезировать широкий круг полифункционализированных фторалкилированных 2-пиридонов, пирано[2,3-*c*]пирролидинов, индено[2,1-*c*]пирандионов, пирано[3,4-*c*]хинолиндионов и хинолонов. Необычное обнаруженное автором раскрытие пиранового цикла азидом натрия привело к производным триазолил-замещенных коричных и бензилиденмалоновых кислот. При изучении реакций 4-арил-6-трифторметил-2*H*-пиран-2-онов **7** с первичными аминами удалось

получить соответствующие промежуточные 6-гидрокси-5,6-дигидропиридоны и предложить механизм взаимодействий исходных **7** с аминами. Показано, что [3+2]-циклоприсоединение 2-пиронов **6a-c, 7a-c** с *N*-метилазометин-илидом происходит по связи C5–C6 без раскрытия пиранового цикла и приводит к образованию 2,4a,5,6,7,7a-гексагидропирано[2,3-*c*]пиррол-2-онов **37a-f**. Неизвестные индено[2,1-*c*]пиран-1,9-дионы **44** синтезированы циклизацией этил-4-арил-2-оксо-6-трифторметил-2*H*-пиран-3-карбоксилатов **6** под действием концентрированной серной кислоты. При использовании соединений **44** в условиях реакции Шмидта образуются новые пирано[3,4-*c*]хинолин-4,5-дионы **45**.

Строение новых веществ *не вызывает сомнений*, так как оно доказано с использованием современных физико-химических методов анализа (спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, ¹⁹F, а также NOESY экспериментов, масс-спектрометрии высокого разрешения, элементного и рентгеноструктурного анализа).

Представленные в автореферате результаты говорят о высокой степени новизны диссертационной работы, как с теоретической, так и с практической точек зрения, и имеют перспективы для дальнейшего развития синтеза новых биологически активных соединений.

Принципиальных недостатков в представленном автореферате не обнаружено. К сожалению, имеются некоторые недочеты:

1. В автореферате отсутствует сквозная нумерация соединений. Соединения с номерами **17,18,20-25,35,41-43**. На странице 18 в схеме присутствует опечатка: по-видимому, соединение **35** должно иметь номер **39**.
2. На стр.8 в конце последнего абзаца написано: ... Избыток NaOH в водном этаноле приводил после подкисления к образованию ряда продуктов, основными из которых были лактол **12a** и 3-метилкоричная кислота (**13**)... Хотелось бы знать какие выходы!
3. Неудачно построена фраза на стр.3 (начало второго абзаца): ...Введение трифторметильной группы в пирановую систему имеет *двойной положительный эффект*. Правильнее писать: *Вносит вклад в повышение реакционной способности...*
4. Неудачно используются слова: *активность, дали, давали, не давали*. Например, на стр.15 во фразах ...в смеси AcOH/EtOH *активность проявляли* только субстраты с электроноакцепторными заместителями, например **20a,b**, которые *давали* 5-салицилоил-4-трифторметил-1,2,3-

триазолы **34a,b** за 4–10 ч. Конечно вместо этих слов надо было использовать *...в реакции с азидом натрия вступали, что приводило к образованию..., не взаимодействовали с этим реагентом...*

В целом, судя по автореферату, работа по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по числу и качеству выпущенных диссертантом публикаций полностью соответствует диссертации по специальности 02.00.03 – Органическая химия и отрасли химических наук, а также требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а её автор Усачев Сергей Александрович заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по этой специальности.

Кравченко Ангелина Николаевна

доктор химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия)

профессор (специальность «Органическая химия»)

ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

119991 Россия, г.Москва, Ленинский проспект, д. 47

E-mail: kani@server.ioc.ac.ru; тел.:8-499-135-88-17

07.10.2020 г.

Зам. зав. лабораторией азотсодержащих соединений

ИОХ РАН

в.н.с., д.х.н., профессор

☺

– Ангелина Николаевна Кравченко

Подпись руки в. н. с., д. х. н. профессора А.Н. Кравченко удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к. х. н.



☺

Ирина Константиновна Коршевец

08.10.2020г.

