

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., Ферштат Л.Л. (председатель), д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю., д.х.н. Старосотников А.М., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Ращепкиной Дарьи Андреевны *«3-Нитробензофураны и 3-нитро-4Н-хромены: сходство и различия в реакциях сопряженного и циклоприсоединения»*, (научный руководитель – д.х.н., проф. Осянин В.А.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Ращепкиной Д.А. *«3-Нитробензофураны и 3-нитро-4Н-хромены: сходство и различия в реакциях сопряженного и циклоприсоединения»* посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы исследования и степень её разработанности. Деароматизация гетероаренов является ключевой стратегией синтеза разнообразных гетероциклических каркасов, которая открывает доступ к соединениям с уникальными структурными и функциональными свойствами. Результатом реакций деароматизации пятичленных ароматических гетероциклов являются разнообразные полифункциональные субстраты, которые представляют интерес, с одной стороны, с точки зрения их использования в медицинской химии и науках о материалах, и в качестве исходных соединений для изучения дальнейших превращений с получением более сложных гетероциклов, с другой. Как результат, аддитивные реакции пуш-пульных ароматических гетероциклов с участием кратной связи гетероцикла являются мощной синтетической платформой для получения различных азот-, сера- и кислородсодержащих гетероциклов путем быстрого наращивания молекулярной сложности из простых и доступных исходных веществ. Наличие нитрогруппы в в-положении к атому кислорода в

бензофуране приводит к понижению электронной плотности в б-положении и делает их восприимчивыми к атаке нуклеофилами и 1,3- или 1,4-диполями. Тем не менее, синтетический потенциал 3-нитробензофуранов в реакциях деароматизации практически не исследован и представлен лишь несколькими разрозненными примерами, что во многом обусловлено их низкой доступностью. В то же время 3-нитро-4*H*-хромены можно рассматривать как структурные аналоги 3-нитробензофуранов. Наличие общего фрагмента [–OCH=C(NO₂)–] с высокополяризованной двойной связью обуславливает сходство в их реакционной способности. С точки зрения выбора универсального и доступного субстрата, который может быть вовлечен в различные процессы гетероциклизации, хромены и бензофураны, содержащие в в-положении к гетероатому нитрогруппу, являются ценными соединениями для введения в разнообразные реакции сопряженного и циклоприсоединения.

Таким образом, актуальность предлагаемой тематики несомненна сразу как минимум в двух аспектах: для обогащения методологии и возможностей тонкого органического синтеза путем создания эффективных методов получения и выявления закономерностей построения функционально-замещенных гетероциклов и для решения прикладных задач, связанных, например, с поиском новых биологически активных соединений и разработкой фотохромных материалов.

Научная новизна. Впервые исследовано взаимодействие в-нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов с анилинами и вторичными циклическими аминами в качестве доноров Михаэля. Синтезирован ряд 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идов, содержащих хромофорный 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент, исследованы фотофизические характеристики полученных соединений. Установлено, что реакция 3-нитробензофуранов с карбонилстабилизированными сульфониевыми и пиридиниевыми илидами протекает с раскрытием фуранового цикла и образованием цвиттер-ионных

продуктов, в то время как взаимодействие в-нитрозамещенных 4*H*-хроменов с илидами пиридиния приводит к (2-гидроксинафталин-1-ил)метилзамещенным индолизинам как продуктам формального [3 + 2]-циклоприсоединения. На основе реакций *N,N*-циклических азометиниминов с 3-нитробензофуранами и 3-нитро-4*H*-хроменами получены производные пиразоло[1,2-*a*]пиразолов и исследована возможность восстановления полученных циклоаддуктов под действием цинковой пыли и триметилхлорсилана в метаноле. Исследованы регио- и диастереоселективность реакций 3-нитробензофуранов и 3-нитро-4*H*-хроменов с азометин-илидами, генерируемыми *in situ* из изатинов и саркозина или пролина. Предложен подход к получению бензофуоро- и хроменоконденсированных [2,3-*c*]пиррол-3,3-дикарбоксилатов на основе трехкомпонентной реакции в-нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов с ароматическими альдегидами и 2-аминомалонатами. Впервые показана возможность использования рассматриваемых в-нитрозамещенных гетероциклов в роли диполярфилов в реакциях с 1,4-диполями, генерируемыми *in situ* из пиридинов, изохинолинов или хинолина и ацетилендикарбоксилатов. Методами квантовой химии исследованы механизмы формального [3 + 2]- и [4 + 2]-циклоприсоединения с участием 3-нитробензофуранов и 3-нитро-4*H*-хроменов. Разработан способ получения гибридных гетероциклов, содержащих линейно связанные фрагменты бензофурана и 4*H*-хромена или 1,4-дигидрохинолина, на основе взаимодействия б-[2-(диметиламино)винил]-в-нитробензофуранов с предшественниками *o*-метиленхинонов и аза-*o*-метиленхинонов. Показано, что аналогичные реакции с участием б-[2-(диметиламино)винил]-в-нитро-4*H*-хроменов приводят к представителям новой гетероциклической системы – бензо[5,6]хромено[3,2-*b*]пиррол-9(10*H*)-онам.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны новые подходы к синтезу высокофункционализированных фенолов, в том числе содержащих хромофорный 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент,

которые представляют интерес в качестве анионных красителей. Среди 4-нитро-2-(пиридин-1-ий-1-ил)-бута-1,3-диен-1-олатов обнаружены соединения, которые в растворе проявляют флуоресцентные свойства, что может быть использовано при создании флуоресцентных материалов. Предложен способ оценки реакционной способности 3-нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов в реакциях диполярного циклоприсоединения с *N,N*-циклическими азометиниминами с помощью зарядов по Хиршфельду. Предложены новые методы получения поликонденсированных гетероциклических систем, структурный фрагмент которых встречается в большом числе природных и биологически активных соединений, что определяет перспективность исследования их биологической активности. Присутствие разнообразных функциональных групп в полученных продуктах (2-гидроксифенилзамещенных *o*-нитроенаминах, 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идах, бензофууро- и хроменоконденсированных пиразоло[1,2-*a*]пиразолах, пиридо[2,1-*a*]изохинолинах). обуславливает их ценность как строительных блоков при получении новых гетероциклических систем.

Достоверность полученных данных обеспечена тщательностью проведения эксперимента и применением современных методов анализа для установления структуры и чистоты полученных соединений: данными рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F , включая двумерные корреляционные гетеро- и гомоядерные эксперименты (^1H - ^{13}C HMQC, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^1H NOESY), ИК-спектроскопии, элементного анализа. Все аналитические данные получены с использованием современного научного оборудования центра коллективного пользования "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов" Самарского государственного технического университета.

Личный вклад автора. Автор осуществил самостоятельное изучение и анализ литературных данных, разработку плана и проведение экспериментов, а также их оптимизацию. Самостоятельно изучены фотофизические свойства

полученных веществ, проведены некоторые квантово-химические расчеты. Все выводы, сделанные в работе, основаны на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в подготовке публикаций по теме диссертации, представлял результаты в форме устных и постерных докладов на конференциях.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия. Результаты диссертационной работы опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, индексируемых Web of Science и Scopus, а также в 7 тезисах докладов всероссийских и международных конференций. Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «3-Нитробензофураны и 3-нитро-4*H*-хромены: сходство и различия в реакциях сопряженного и циклоприсоединения» Ращепкиной Д.А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Ращепкиной Д.А. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф., Абаев В.Т., Северо-Осетинский Государственный Университет им. К.Л. Хетагурова и д.х.н., проф. Белоглазкина Е.К., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) и ведущая организация (ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Ращепкиной Д.А. по теме «3-Нитробензофураны и 3-нитро-4H-хромены: сходство и различия в реакциях сопряженного и циклоприсоединения» принято 19 сентября 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., Ферштат Л.Л.

д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю.

д.х.н., Старосотников А.М.

19.09.2024г.

Подписи д.х.н., Ферштата Л.Л., д.х.н., проф. Сухорукова А.Ю., д.х.н.

Старосотникова А.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

