

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Устинова Ильи Игоревича  
«Синтез, строение и свойства новых производных 5,7-динитрохинолина»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Устинова И.И. посвящена синтезу и исследованию свойств новых производных 5,7-динитрохинолина.

Цель диссертационной работы Устинова И.И. заключается в разработке эффективных методов синтеза новых хинолинсодержащих гетероциклических систем – производных 5,7-динитрохинолина, являющихся потенциально биологически активными соединениями.

На основе результатов исследований, обладающих научной новизной и практической значимостью, получены  $\sigma$ -комплексы 5,7-динитро-8-оксихинолина с нуклеофилами, протонированием которых впервые синтезированы производные 5,6-дигидрохинолин-8-ола, конденсацией по Манниху получены производные 6,11-диазатрицикло[7.3.1.0<sup>2,7</sup>]тридекана. Впервые проведено экспериментальное и теоретическое изучение взаимодействия гидридного  $\sigma$ -аддукта 5,7-динитро-8-оксихинолина с ароматическими солями диазония, при этом установлено, что реакция протекает с замещением нитрогруппы на арилазогруппу в положении 5 субстрата. Исследование взаимодействия 5,7-динитро-8-оксихинолина с  $\text{POCl}_3$  в среде ДМФА при разных температурах показало, что при 100 °С происходит замещение OH- и  $\text{NO}_2$ -группы в положении 7, тогда как при 40 °С замещения нитрогруппы не наблюдается. Впервые изучено взаимодействие 8-хлор-5,7-динитрохинолина с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями (ацетилацетоном, дибензоилметаном, кислотой Мельдрума, барбитуровой кислотой), установлено, что реакция идет селективно с образованием продуктов С-арилирования. Реакцией *N*- и *S*-нуклеофилов с 8-хлор-5,7-динитрохинолином впервые осуществлен синтез ряда гетероциклических структур – 8-пиразолохинолинов, пиридо[2,3-*f*]хиноксалинов, триазоло[4,5-*h*]хинолинов и тиадиазоло[3,4-*h*]хинолина. Впервые осуществлено селективное восстановление 7-нитрогруппы в 5,7-динитро-8-оксихинолине сульфидом натрия, а также молекулярным водородом на Pd/C-катализаторе. На основе полученного 7-амино-5-нитро-8-оксихинолина реакцией ацилирования с последующей циклодегидратацией синтезированы новые 5-нитрооксазоло[4,5-*h*]хинолины. Впервые реакцией 5,7-динитро-8-оксихинолина с гидразин гидратом синтезирован 5-аминопиридо[2,3-*d*]пиридазин-8(7*H*)-он.

Получены новые данные по синтезу хинолинсодержащих гетероциклических систем и возможности их дальнейшей химической модификации за счет периферийных функциональных групп. Осуществлен синтез 45 новых, не описанных в литературе соединений. Изучена фунгицидная активность ряда синтезированных производных хинолина.

Работа выполнена на высоком уровне, использованы как классические, так и современные методы органической химии. Для решения поставленных задач были использованы современные методы органического синтеза, выделения и очистки продуктов реакции. Для подтверждения строения, состава и чистоты полученных соединений применялся комплекс таких физико-химических методов, как масс-спектрометрия высокого разрешения, <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопия, методы двумерной ЯМР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа.

По теме диссертации опубликовано 6 работ в журналах, рекомендованных ВАК, из которых в международных системах цитирования Web of Science – 2, Scopus – 2; 7 статей в прочих научных журналах и 21 работа, опубликованные в материалах научных конференций



различного уровня.

В работе, однако, имеется ряд недочётов:

- 1) в схемах реакций таутомерное равновесие должно отображаться двумя противонаправленными друг над другом стрелками, а не одной двунаправленной, как в теории резонанса;
- 2) аббревиатуры для *N,N*-диметилформамида и *N,N*-диметилацетамида по-русски должны быть ДМФА и ДМАА соответственно, в схемах реакций должны быть DMF и DMA соответственно, то же самое для ДМСО – DMSO; вместо аббревиатуры ИПС в схемах реакций должен быть *i*-PrOH;
- 3) в диссертации аббревиатура ГМДС ошибочно расшифрована как гексаметилсилан (без группы NH) – должно быть гексаметилдисилазан и формула  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;
- 4) желательно было бы привести данные по прогнозу спектра биологической (в том числе фунгицидной) активности синтезированных соединений в программе PASS Online с целью определения возможных направлений их дальнейшего биотестирования и соответствия прогнозируемых видов фунгицидной активности установленным в экспериментах.

Диссертационная работа в целом представляет собой профессионально выполненное, завершённое исследование, имеющее несомненное практическое значение. Автореферат написан на высоком научном уровне, выводы конкретны и полностью соответствуют содержанию работы.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объёму, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Устинов Илья Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Руководитель научного направления  
«Органическая, биоорганическая и медицинская химия»,  
федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королёва»,  
Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
д.х.н., профессор

(специальность 02.00.03 – органическая химия;  
02.00.10 – биоорганическая химия, химия  
природных и физиологически активных веществ)

ФИО: Пурыгин Петр Петрович  
Почтовый адрес: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1;  
Телефон: +7(846) 334-54-59, +7905-301-45-19  
e-mail: puruginpp2002@mail.ru

Пурыгин П.П.

Подпись <u>Пурыгин П.П.</u> удостоверяю.
Начальник отдела сопровождения деятельности ученых советов Самарского университета
<u>И.П. Васильева</u> Васильева И.П.
« 20 » марта 2021 г.