

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.08 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВА-  
ТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВА-  
НИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО  
ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА», МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВА-  
НИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 25.12.2014 г. № 12

О присуждении Филимонову Валерию Олеговичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, термолитические и нуклеофильные превращения 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 21 октября 2014 г., протокол № 8 диссертационным советом Д.212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, созданным приказом № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Филимонов Валерий Олегович, 1987 года рождения, в 2011 г. окончил магистратуру ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по направлению «Химия», в 2014 г. окончил очную аспирантуру ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по специальности 02.00.03 – Органическая химия. В настоящее время соискатель не работает.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Масливец Андрей Николаевич, ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», кафедра органической химии, профессор.

**Официальные оппоненты:**

Гейн Владимир Леонидович, доктор химических наук, профессор, ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия», кафедра общей и органической химии, заведующий;

Миронов Максим Анатольевич, доктор химических наук, ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра технологии органического синтеза, профессор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь – в своем положительном заключении, подписанном Аксеновым Александром Викторовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой химии и Лобач Денисом Александровичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры химии, указала, что диссертация Филимонова В.О. является законченным исследованием, имеющим научную и практическую ценность. Диссертация соответствует требованиям пунктов 9, 10 Положения о присуждении ученых степеней, а автор диссертации, Филимонов Валерий Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 17 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 5. Другие публикации по теме исследования отражены в 2 патентах на изобретение; 10 тезисах докладов, опубликованных в материалах международных научных конференций – 2 и всероссийских научных конференций – 8. Общий объем опубликованных работ – 4,1 п.л., авторский вклад – 3,2 п.л.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Филимонов В.О. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы LXXXV. Синтез 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов и их взаимодействие с 3-амино-5,5-диметил-2-циклогекс-2-ен-1-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 4'-гидрокси-6,6-диметил-1'-(4-метоксифенил)-1-фенил-3'-циннамоил-6,7-дигидроспиро[индол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1*H*,1'*H'*,5*H*)-триона / П.С. Силайчев, **В.О. Филимонов**, П.А. Слепухин, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48. – Вып. 4. – С 563-567 (0,6 п.л./0,5 п.л.). [Russ. J. Org. Chem. 2012. V 48, Issue 4, P 561-565. DOI 10.1134/S1070428012040173]

2. Филимонов В.О. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы. LXXXIX. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-диононов с (*E*)-4-ариламинопент-3-ен-2-онами. Кристаллическая и молекулярная структура 9-ацетил-3-гидрокси-8-метил-1-(4-метоксифенил)-7-фенил-4-циннамоил-1,7-диазаспиро[4.4]нона-3,8-диен-2,6-дионона / П.С. Силайчев, **В.О. Филимонов**, П.А. Слепухин, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2012. – Т. 48. – Вып. 10. – С 1334-1337 (0,6 п.л./0,5 п.л.). [Russ. J. Org. Chem. 2012. V 48, Issue 10, P 1329-1332. DOI 10.1134/S1070428012100120]

3. Filimonov V.O. Spiroheterocyclization of Methyl 1-Aryl-3-cinnamoyl-4,5-dioxo-4,5-dihydro-1*H*-pyrrole-2-carboxylates by the Action of 3-(Arylamino)-1*H*-inden-1-ones / P.S. Silaichev, **V.O. Filimonov**, P.A. Slepukhin, A.N. Maslivets // Molecules. – 2012, – 17(12), – 13787-13794 (0,96 п.л./0,8 п.л.). DOI 10.3390/molecules171213787.

4. Филимонов В.О. Новое направление взаимодействия 4-ацил-1*H*-пиррол-2,3-диононов с 1,3-СН,НН-бинуклеофилом / П.С. Силайчев, Н.В. Бубнов, **В.О. Филимонов**, Е.С. Денисламова, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2013. – Т. 49. – Вып. 8. – С 1260-1261 (0,2 п.л./0,15 п.л.). [Russ. J. Org. Chem. 2013. V 49, Issue 8, P 1248-1249. DOI 10.1134/S1070428013080290]

5. Филимонов В.О. Пятичленные 2,3-диоксогетероциклы С. Взаимодействие 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-диононов с ациклическими енаминами / П.С. Силайчев, **В.О. Филимонов**, А.Н. Масливец // ЖОрХ. – 2014. – Т. 50. – Вып. 3. – С 416-420 (0,6 п.л./0,4 п.л.). [Russ. J. Org. Chem. 2014. V 50, Issue 3, P 406-411. DOI 10.1134/S107042801403018X]

На автореферат поступил положительный отзыв:

1. От старшего научного сотрудника лаборатории фосфорсодержащих аналогов природных соединений ФГБУН Института органической и физической химии Казанского научного центра Российской академии наук, канд. хим. наук Богданова Андрея Владимировича. Замечание: соединение 29 правильнее было бы называть 3-гидроксиинден-1-оном, а соединения 30 а-в и 33 а-е правильнее было бы называть спиро[5,6-дигидроиндол-7,2'-инданами] и спиро[5,6-дигидроиндол-7,4'-изоксазолами] соответственно.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в химической отрасли науки, их высокой научной компетентностью в области химии гетероциклических, карбонильных соединений и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **впервые разработан и осуществлен** синтез замещенных 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов;

– **впервые изучен** термолиз 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, приводящий к генерированию циннамоил(*N*-арилимидоил)кетенов, стабилизирующихся путем ацилирования кетеновым фрагментом группы СН *орто*-положения бензольного цикла при атоме азота, 1,5-прототропного сдвига и присоединения гидроксильной группы к двойной связи циннамоильного фрагмента;

– **показано**, что реакции циклоприсоединения 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов со стирилом приводят к региоселективному построению полифункциональной системы пирано[4,3-*b*]пиррола;

– **впервые установлены** пути нуклеофильных гетероциклизаций 1*H*-пиррол-2,3-дионов, содержащих циннамоильную группу в положении 4, протекающие как с участием этой группы, так и под её влиянием;

– **показано**, что при рециклизации 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием монозамещенных гидразинов образуются ранее недоступные функционализированные производные пиразола;

– **найден**, что рециклизация 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 3-амино-4,6-диметил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]-пиридина приводит к образованию пиридо[2',3':3,4]пирразоло[1,5-*a*]пиримидина;

– **впервые показано**, что спиро-гетероциклизация 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием 1,3-дифенилгуанидина, ациклических енаминоэфиров и енаминокетенов, *N*-замещенных 3-амино-5,5-диметилциклогекс-2-ен-1-онов, 3-ариламино-1*H*-

инден-1-онов приводит к образованию гетероциклических систем триазаспиро[4.4]нона, диазаспиро[4.4]-нонана, спиро[индол-3,2'-пиррола], спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррола];

– **показано**, что рециклизация 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием 5-аминопирразолов и 5-аминоизоксазола приводит к образованию пиразоло[3,4-*b*]пиридина и изоксазоло[5,4-*b*]пиридина;

– **обнаружена новая** спиро-гетероциклизация 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием 3-ариламино-1*H*-инден-1-онов, 1*H*-инден-1,3(2*H*)-диона, 1-бензил- и 1-фенил-3-метил-5-пиразолонон, 3-метилизоксазол-5(4*H*)-она, приводящая к построению производных спиро[инден-2,7'-индола], спиро[индол-7,4'-пиразола], спиро[индол-7,4'-изоксазола];

– **впервые показано**, что спиро-гетероциклизация 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон под действием 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она приводит к построению полифункциональной гетероциклической системы спиро[фуоро[3,2-*c*]хромен-3,2'-пиррола].

**Теоретическая значимость исследования обоснована** тем, что:

– **установлено**, что:

при термоллизе 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионон происходит их декарбонилирование и образование *N*-арилзамещенных имидоилкетенов, стабилизирующихся вследствие внутримолекулярного *СН*-ацилирования кетеновым фрагментом *орто*-положения арильного цикла, 1,5-прототропного сдвига и присоединения группы *ОН* к связи *С=С* циннамоильного фрагмента.

1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с *N*-незамещенными пятичленными гетероциклическими енаминами (5-аминопирразолами, 5-аминоизоксазолом) по схеме последовательной нуклеофильной атаки группами  $\beta$ -*СН* и *NH*<sub>2</sub> енаминофрагмента реагента атомов *С5* и циннамоильной карбонильной группы пирролдионон с последующим расщеплением пирролдиононового цикла по связи *NI-C5*.

1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-оном по схеме последовательного присоединения групп  $\beta$ -СН и ОН енольного фрагмента реагента к атому С5 и группе СООМе пирролдионов.

1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионы взаимодействуют с карбоциклическими и гетероциклическими енолами как с 1,1-СН,СН-бинуклеофильными реагентами, по схеме последовательного присоединения группы  $\beta$ -СН енольного фрагмента реагентов к атому С5 пирролдионного цикла и атома углерода С2 к поляризованной С=С связи циннамоильного фрагмента.

– **показано**, что:

стирол участвует в реакции [4+2]-циклоприсоединения поляризованной С=С связью по сопряженной системе связей О=С-С4=С5 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов.

N-арилзамещенные ациклические и карбоциклические енамины взаимодействуют с 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионами по схеме последовательной нуклеофильной атаки двумя нуклеофильными группами бинуклеофила атомов С5 и группы СООМе в положении 5 пирролдионов.

– **найденно**, что монозамещенные гидразины и 3-амино-4,6-диметил-1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин взаимодействуют с 1-арил-5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионами по схеме последовательного присоединения NH<sub>2</sub> группы реагента к атому С5 пирролдионов, расщепления связи N1-С5 и атаки NH группой реагента кетонной карбонильной группы оксамоильного фрагмента

**Применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс существующих базовых экспериментальных и аналитических методов органической химии, изложены факторы, влияющие на синтез нового класса моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов, изучен термолиз замещенных 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, исследованы гетеро-

циклизации и спиро-*бис*-гетероциклизации нового класса моноциклических 1*H*-пиррол-2,3-дионов под действием бинуклеофильных реагентов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– разработаны препаративные методы синтеза ранее неописанных замещенных 5-метоксикарбонил-4-циннамоил-1*H*-пиррол-2,3-дионов, оксопроизводных 2*H*-пирано[3,2-*c*]хинолин-5-карбоксилатов, 4-стирил-пирано[4,3-*b*]пиррол-7*a*(1*H*)-карбоксилатов, функционально замещенных 1-бензил и 1-фенил-1*H*-пиразол-3-карбоксилатов, 1,3,6-триазаспиро[4.4]нон-8-ен-4,7-дионов, 3-циннамоилпиридо[2',3':3,4]пирразоло[1,5-*a*]пиримидин-2-карбоксилатов, 4-циннамоил-1,7-дiazаспиро[4.4]нона-3,8-диенов, спиро[индол-3,2'-пирролов], 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-4-карбоксилатов, изоксазоло[5,4-*b*]пиридин-4-карбоксилатов, 1*H*-спиро[индено[1,2-*b*]пиррол-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трионов, спиро[инден-2,7'-индол]-7*a'*(1'*H*)-карбоксилатов, спиро[индол-7,4'-пиразол]-7*a*(1*H*)-карбоксилатов, спиро[индол-7,4'-изоксазол]-7*a*(1*H*)-карбоксилатов, спиро[фуро[3,2-*c*]хромен-3,2'-пиррол]-2,4,5'(1'*H*)-трионов.

Предлагаемые методы просты по выполнению, позволяют получать соединения с заданной комбинацией заместителей и могут быть использованы как препаративные в синтетической органической химии. Среди продуктов синтеза обнаружены соединения, проявляющие анальгетическую активность, превосходящую активность анальгина.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

для экспериментальных работ результаты получены по стандартным методикам, теория построена на известных проверяемых данных, согласуется с экспериментальными данными по теме публикации, идея базируется на анализе практики и обобщении передового опыта, использовано сравнение авторских данных и данных, полученных ранее по рассматриваемой тематике, установлено качественное совпадение авторских данных с результатами в независимых источниках, использованы современные методы обработки экспериментальных данных.

**Личный вклад соискателя** состоит в непосредственном участии соискателя в получении исходных данных и в научных экспериментах на всех этапах процесса, личном участии в апробации результатов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций по выполненной работе. Автору принадлежит формулировка всех выводов и защищаемых положений диссертации.

На заседании 25 декабря 2014 г. диссертационный совет принял решение присудить Филимонову В.О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 15, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

И.о. председателя

диссертационного совета, член совета

  
Бакулев Василий Алексеевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

  
Поспелова Гальяна Александровна

25.12.2014 г.

