

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора кафедры теоретической и прикладной химии Института естественных и точных наук ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

д.х.н., профессора Кима Дмитрия Гымнановича
на диссертационную работу Хасанова Альберта Фаридовича
«Синтез 2,2' –биниридинов и их аннелированных аналогов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность работы. Исследования химического потенциала такого класса гетероциклических соединений, как бипиридины в различном функциональном окружении представляет значительный интерес в современной органической химии. К настоящему времени методы получения 2,2'-бипиридинов хорошо изучены. Тем не менее, для получения производных 2,2'-бипиридинов, например 2-(пиридин-2-ил)хинолинов и 1-(2-пиридил)изохинолинов, 2-(пиридин-2-ил)пиримидинов и 2-(пиридин-2-ил)пиазинов, обычно используют многоступенчатые синтезы, основанные на комбинациях реакций кросс-сочетания, гетероциклизации, реакции Бишлера-Напиральского, Кренке, реакции с литийорганическими соединениями и многих других. Большинство из описанных выше процессов являются многостадийными, они требуют применения жестких условий и/или дорогостоящих реагентов и/или катализаторов. Особый интерес представляют олигопиридины, несущие в своем составе полиядерные (гетеро)ароматические заместители и фрагменты, например (аза)пирен, (аза)фенантрен, (аза)трифенилен и т.д., благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам, широким возможностям для дальнейшей функционализации, а также широкому спектру применения.

Цель работы заключается в поиске эффективных синтетических методов получения новых полиядерных лигандов азинового ряда, а также изучению их фотофизических и координационно-химических свойств.

Автору предстояло решить следующие основные задачи:

- 1) синтез новых производных 2,2'-бипиридинов, содержащих в своей структуре (поли)(гетеро)ароматические заместители и фрагменты;
- 2) синтез азааналогов полиароматических соединений;
- 3) изучение фотофизических характеристик полученных соединений;
- 4) изучение координационно-химических свойств полученных соединений в присутствии электрон-дефицитных нейтральных молекул, а также катионов металлов.

Научная новизна и теоретическая значимость Предложены новые синтетические подходы к неописанным ранее полиядерным лигандам и флуорофорам 2,2'-бипиридинового ряда в результате взаимодействия 3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазинов с 1-морфолинциклогексеном и последующей окислительной ароматизацией циклогексенового фрагмента. Впервые литиевые соли пирена, фенантрена, трифенилена были использованы в качестве нуклеофилов в реакциях S_NH . Впервые предложен подход к 2-(пиридин-2-ил)моноазатрифениленам через их 1,2,4-триазиновые аналоги с возможностью модификации конечной структуры лигандов. Дополнен и значительно расширен метод построения 2-гетарилпиридинов из легкодоступных гидразонов изонитрозоацетофенона и иминоэфиров. Установлено, что в результате реакции нуклеофильного замещения водорода с помощью литиевой соли арилацетиленов можно ввести фрагменты как арилацетиленов, так и арилвинилов в положение C5 1,2,4-триазинового цикла в зависимости от условий реакции. Изучены фотофизические свойства (максимумы поглощения и испускания, квантовые выходы) полученных соединений.

Экспериментально установлена зависимость между строением соответствующего лиганда, в том числе разной длине системы сопряжения, и их фотофизическими свойствами.

Практическая ценность работы заключается в разработке простых и эффективных методов синтеза новых, ранее не описанных лигандов 2,2'-бипиридинового ряда из легкодоступных реагентов, включая аннелированные аналоги. Данные гетероциклы

являются перспективными хромофорами, хемосенсорами и лигандами для хелатирования катионов различных металлов. Продемонстрировано влияние структуры лиганда на его координационно-химические свойства. Обнаружено влияние расширенной системы сопряжения азатрифениленов на их способность обнаруживать высокоэнергетические нитроароматические соединения (пикриновая кислота, 2,4-ДНТ, ТНТ) в результате тушения люминесценции. Показана возможность использования пиридилмоноазатрифенилена использоваться в качестве индикатора на катион цинка.

Диссертационная работа А.Ф. Хасанова написана в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов, экспериментальной части, выводов и списка используемой литературы (145 наименований). Литературный обзор систематизирован и хорошо изложен. Из литературного обзора вытекает, что большую часть синтезов осуществляют с использованием дорогостоящих и труднодоступных реагентов и/или катализаторов, либо же реакции проводят в жестких условиях – это примеры различных реакций кросс-сочетания, гетероциклизации, циклоприсоединения и др. В тоже время методы получения подобных соединений из легкодоступных реагентов или с применением простых процедур описаны в недостаточной степени.

Одним из больших достижений автора является, новый синтетический подход к (3),4-диарил-1-(пиридин-2-ил)изохинолинам в результате ароматизации соответствующих тетрагидроизохинолинов, образование которых из (5),6-диарил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазинов было эффективно осуществлено в результате реакции аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями в условиях отсутствия растворителя.

Соискателем предложен эффективный подход к синтезу пиридилхинолинов, содержащих атомы фтора в составе хинолинового фрагмента и/или циклопентеновый фрагмент и изучены их фотофизические свойства. Разработан удобный метод введения остатка арил-*транс*-стильбенов в положение С5 6-арил-3-(пиридил-2-ил)-1,2,4-триазинов с использованием в качестве нуклеофила в реакции S_NH литиевых солей арилацетиленов.

Установлено, что в присутствии окислителя DDQ в результате нуклеофильного замещения водорода селективно образуется 6-арил-5-(арилэтинил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин. На основе полученных соединений были синтезированы соответствующие лиганды 2,2'-бипиридинового ряда.

Автором дополнен и значительно расширен потенциал метода получения 3-гетарил-6-фенил-1,2,4-триазинов из гидразона изонитрозоацетофенона и иминоэфиров, полученных *in situ* из гетарилнитрилов. Метод позволил получить аналоги α -незамещенных-2,2'-бипиридинов из легкодоступных реагентов.

Соискателем, установлено, что увеличение системы сопряжения этих соединений в результате реакций кросс-сочетания по Сузуки во фрагменте азатрифенилена, либо путем аннелирования дополнительных ароматических колец к фрагменту пиридина приводит к значительному длинноволновому смещению максимумов как поглощения, так и испускания, и в ряде случаев имеет место значительное увеличение квантового выхода люминесценции. Полученные результаты могут быть использованы для тонкой настройки фотофизических характеристик соединений данного ряда.

Установлено, что в присутствии нитроароматических соединений происходит тушение люминесценции моноазатрифениленов в растворе ацетонитрила. Полученные соединения могут быть использованы в качестве сенсоров для визуального обнаружения нитроароматических соединений. Кроме того, показана возможность использования подобных соединений в качестве флуоресцентных индикаторов на катион цинка, благодаря эффективному тушению люминесценции сенсора в растворе ацетонитрила.

Следует отметить, что дальнейшая разработка новых методов синтеза получения новых полиядерных лигандов азинового ряда без использования дорогостоящих катализаторов и реагентов также представляет интерес как источник получения неописанных соединений с перспективными как фотофизическими, так и терапевтическими свойствами. Перспективным направлением развития темы исследования является получение сенсоров на другие катионы металлов, в том числе,

лантаноидов и актиноидов, другие виды взрывчатых веществ, а также исследование синтезированных соединений на потенциальную биологическую активность.

Недостатков принципиального характера по рецензируемой диссертации нет. Имеются следующие замечания к работе:

1. В литературном обзоре на стр. 22 в схеме 28 указан Е-изомер, хотя образуется смесь.

2. На стр. 55 неудачное предложение: « миграция протона в результате гидридного сдвига», что не может быть.

3. В ряде случаев выходы продуктов реакции невысокие, например, для соединения 217 г составляет 37%, для соединения 234 в - 40%. А что же остальное, возвращаются исходные соединения?

4. В Списке литературы под № 65 нет названия статьи.

К соискателю имеются следующие вопросы:

1. Как из соединений 234 а-б образуются соединения 236 а-б (схема 72)?

2. Почему выход соединения 234 в (схема 69) составляет 40%, в то время как для других соединений в два раза выше?

3. Почему количественное образование продуктов **235а,б** наблюдается при добавлении раствора DDQ в толуоле непосредственно в реакционную смесь сразу после смешения литий арилацетилена и триазина **227а,б** (Схема 70)?

Исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, с использованием современных высокоэффективных физико-химических методов исследования, достоверность результатов не вызывает сомнения. Степень достоверности полученных результатов обеспечена применением передовых методов исследования и воспроизводимостью результатов экспериментов. Строение ключевых соединений подтверждено современными методами ИК, ЯМР, ^1H и ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и данными элементного анализа

Материал, изложенный в диссертации, достаточно полно представлен в 9 статьях,

Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, а также в 12 тезисах материалов конференций международного и российского уровней, что свидетельствует о значимости и объеме полученных результатов.

Автореферат диссертации в целом правильно отражает ее основное содержание.

Диссертационная работа Хасанова Альберта Фаридовича является законченным научным исследованием, и по актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

(специальность 02.00.03 – органическая химия)

профессор, профессор кафедры теоретической и

прикладной химии Института естественных и точных наук

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет)»

Тел.: 8(3512)67-95-70

kim_dg48@mail.ru

14.05.2018

Подпись Кима Д.Г. заверяю:

Ученый секретарь

Ким Дмитрий Гымнанович



Перуновская В.А.