

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Хасанова Альберта Фаридовича на тему «Синтез 2,2'-бипиридинов и их аннелированных аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Диссертация Хасанова Альберта Фаридовича посвящена разработке методов синтеза новых соединений, содержащих бипиридиновый фрагмент в своей основе, а также изучению физико-химических свойств получаемых соединений и их применению в качестве аналитических реагентов. Описанная тема исследования является логическим продолжением многолетней работы, проводимой сотрудниками УрФУ и ИОС УрО РАН. Следует отметить, что бипиридины являются уникальными в своем роде соединениями, способными координироваться на широком круге катионов, изменяя свойства последних, выступать в качестве катализаторов, как сами по себе, так и в форме бис-N-оксидов. Более того, в работе описана перспективность использования полученных соединений как хемосенсоров для детектирования ароматических тринитросоединений являющихся взрывчатыми веществами, что в полной мере соответствует приоритетному направлению научно-технологического развития Российской Федерации в области противодействия терроризму. Таким образом, представленная соискателем работа, бесспорно **является актуальной** и как с точки зрения развития методов органического синтеза, важных для многих областей бипиридинов, так и с точки зрения прикладного использования в рамках НТР РФ для снижения рисков возникновения террористических угроз.

Диссертационная работа построена традиционно, изложена на 115 страницах и включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, заключение и список литературы, состоящий из 145 ссылок на российские и зарубежные источники.

Литературный обзор состоит из 7 несвязанных между собой разделов посвященных получению 1-(2-пиридил)изохинолинов, 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов, получению и модификации 1,2,3-триазинов, введению этинильных и стирильных заместителей в гетероциклические соединения, получению моноазотрифениленов и фотолюминесцентному обнаружению нитросоединений. Выбор тем подразделов связан с конкретными частями обсуждения собственных результатов. Литературный обзор построен не традиционно и, к сожалению, в нем отсутствует введение, обосновывающее такой вариант написания. На мой взгляд, обзор литературы обычно должен позволять поставить цели и задачи исследования и должен описывать то, что уже сделано в данной области и, в каком направлении стоит двигаться для

развития уже существующего направления или формулировать новые концепции исследования на основе анализа литературных источников, а выбор методов и подходов исследования обычно описывают в качестве введения к конкретному пункту из второй главы. Исходя из сформулированной цели было бы более логичным увидеть в диссертации систематизированный обзор, посвященный синтезу полиядерных лигандов азинового ряда, а также изучению их фотофизических и координационно-химических свойств и выводами относительно направления модификации таких структур для улучшения этих свойств с точки зрения дальнейшего практического применения полученных соединений. Тем не менее, представленный литературный обзор посвящен проводимому исследованию и на основании приведенных выводов позволяет сформулировать отдельные направления представленной работы и обосновать используемые для этого методы.

Во второй части озаглавленной как «синтез 2,2'-бипиридинов и их аннелированных аналогов» приводится обсуждение полученных результатов, где помимо синтеза 2,2'-бипиридинов приводятся также данные по детальному изучению фотофизических и координационных свойств изучаемых соединений. Данная часть представлена в 12 подразделах. На начальном этапе диссертант осуществил синтез 1-(пиридин-2-ил)изохинолинов, взаимодействием 2-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов с морфоиноциклогексеном по классической реакции циклоприсоединения-элиминирования, с последующей ароматизацией промежуточных тетрагидроизохинолинов. Во втором подразделе описано получение 2-(5-арилпиридин-2-ил)хинолинов аналогичной реакцией из соответствующих 2-хинолинилтриазинов с различными диенофилами. Четвертый и пятый подраздел описывает удобный метод получения замещенных 2,2'-бипиридинов комбинацией нуклеофильного замещения в исходных триазилах с последующей реакцией Дильса-Альдера замещенных триазинов с диенофилами. Следует отметить, что такой подход к синтезу позволяет получить разнообразные замещенные бипиридины, что очень важно для построения структур с заданными свойствами. В шестом подразделе описан синтез замещенных азогетероциклами 5-фенилпиридинов отличающийся от метода, описанного во втором подразделе способом синтеза исходных триазинов. Однако, следует отметить в данном случае автором описана возможность проведения одnoreакторного синтеза без выделения промежуточных триазинов, что повышает суммарный выход в реакциях. В седьмой, восьмой и девятой частях приводятся синтезы пиридил- и хинолинилазатрифениленов, основанных на превращении соответствующих триазинов в реакции Дильса-Альдера и методы их модификации. В пунктах 2.3., 2.6 и 2.10 приводятся данные по исследованию фотофизических свойств полученных соединений. А в последних двух пунктах описаны исследования,

направленные на использование некоторых из полученных соединений в качестве аналитических реагентов.

В экспериментальной части работы приводятся исчерпывающие данные по методам синтеза исходных и конечных продуктов, а также полные физико-химические и спектральные характеристики полученных соединений. Экспериментальная часть работы выполнена на высоком уровне, что не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов. Все соединения были получены в препаративных количествах, их структура и чистота убедительно доказаны при помощи ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии, данных элементного и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна полученных результатов не вызывает вопросов и состоит в разработке новых синтетических подходов к неописанным ранее полиядерным лигандам и флуорофорам 2,2'-бипиридинового ряда. В установлении направления нуклеофильного замещения водорода с помощью литиевой соли арилацетиленов в пятое положение 1,2,4-триазинового цикла; изучении фотофизических свойств полученных соединений.

Практическая значимость работы очень высока и заключается не только в разработке простых и эффективных методов синтеза новых лигандов 2,2'-бипиридинового ряда из легкодоступных реагентов, включая аннелированные аналоги, но и в возможности некоторых из них выступать в качестве хемосенсоров для обнаружения различных высокоэнергетических нитроароматических соединений, а также катионов цинка в результате тушения их люминесценции.

Материал защищаемой работы полностью отражен в автореферате и опубликованных статьях, а также апробирован на ряде конференций.

В целом диссертационное исследование изложено хорошо, но при прочтении диссертации возник ряд замечаний и вопросов.

1. По оформлению диссертации:

- При написании диссертации необходимо придерживаться ГОСТов (7.0.11-2011(диссертация и автореферат диссертации), 7.0.5-2008(Библиографическая ссылка)) как в плане оформления самой работы, так и в плане оформления списка литературы.

-Желательно придерживаться единообразия в написании структурных формул в плане используемых сокращений, приводить в списке сокращений все используемые сокращения и использовать везде русский язык.

2. В работе, к сожалению, встречается ряд опечаток, ошибок и несогласованных предложений:

- В экспериментальной части, название ряда соединений не соответствует рекомендациям ИЮПАК (соединения **211б,г, 217б,г, 221а-д, 228а-в, 230а, 231, 234 б-е**).

- В тексте неоднократно встречаются несогласованные предложения, отсутствие знаков препинания и др.

- В ряде приведенных методик в экспериментальной части указаны неправильные номера соединений (методики на стр. 75, 78, 79, 87 Д.Р.), а также в подписях к рисунку 12 (стр.58 Д.Р.).

- также присутствуют неудачные выражения, например, «введение остатков стильбена» (стр 21. Д.Р.).

3. Вопросы по существу:

- Чем обусловлен выбор морфолинциклоалкенов используемых в реакциях с 1,2,4-триаминами, а не аналогичных енаминов полученных из пирролидина, особенно если учитывать тот факт, что при оптимизации данного превращения ранее было установлено, что именно производные пирролидина позволяют проводить реакцию с препаративным выходами, в отличии от производных морфолина (см. *J.Org.Chem.* **2005**, 70, 10086-10095), дополнительно учитывая, невысокие выходы соединений **217** (схема 65, стр 45, Д.Р.), **7** (схема 2, стр. 7, А.Р.) от 37 до 54 %?

- В чем преимущество разработанных при выполнении диссертационного исследования методов синтеза бипиридинов, от других описанных в литературе, например, методов, основанных на реакциях кросс-сочетания?

- При реакции триазинов **217**, **221**, **229** и др. с морфолиноциклоалкенами должны образовываться дигидропроизводные пиридинов, которые далее должны приводить к соответствующим пиридинам. За счет какого процесса происходит образование пиридина из дигидропиридина, наблюдалось ли образование дигидропиридинов, какие побочные продукты образуются и с чем связаны невысокие выходы пиридинов?

- Для какой цели был разработан синтез 6-арил-5-фенилэтинил-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазинов **235** и почему их не использовали для получения соответствующих (Е)-6-(арилэтинил)-5-фенил-2,2'-бипиридинов?

- Чем обусловлен выбор катионов при изучении координационных свойства соединений **244,245** и почему не изучались другие катионы? Если бы, например, явление тушения люминесценции наблюдалось только для цинка, данные вещества можно было бы использовать как избирательные хемосенсоры для этого металла.

Необходимо отметить, что замечания и вопросы носят лишь частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань), Санкт-Петербургский государственный

университет, химический факультет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) и др.

Диссертационная работа Хасанова А.Ф. является законченным научным исследованием, отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автореферат полноценно отражает проведенное исследование. Результаты исследования изложены в 21 печатной работе, в том числе в 9 научных статьях в рецензируемых журналах, соответствующих требованиям ВАК РФ предъявляемым к журналам, в которых должны быть опубликованы основные результаты работ.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа «Синтез 2,2'-бипиридинов и их аннелированных аналогов» соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Хасанов Альберт Фаридович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
по специальности 02.00.03 –
органическая химия, доцент

Рубцов Александр Евгеньевич

14.05.2018

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Должность:

Заведующий лабораторией асимметрического синтеза

Адрес: 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Телефон: +7(342) 2565644, доб. 347

Адрес электронной почты: rubsov@psu.ru



письмо
А.Е. Рубцов
ученый секретарь
г. Е.Ф. Антропов