

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Подольниковой Анны Юрьевны «Синтез гетероконденсированных и линейно связанных систем на основе пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов», представленной на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Подольниковой А.Ю. выполнена в актуальной области химии гетероциклических соединений и посвящена разработке препаративно доступных и эффективных методов синтеза новых производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов и гетероконденсированных систем на их основе, изучению химических свойств и строения полученных соединений.

Одной из фундаментальных проблем современной органической химии является направленный синтез соединений с заданными химическими свойствами. В последние годы установлена противомикробная, антибактериальная, противовоспалительная активность пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, а так же возможность применения производных 1,2,4-триазинов в качестве пестицидов, красителей, аналитических реагентов, люминесцентных соединений. В этой связи тема диссертационного исследования Подольниковой А.Ю., несомненно, является актуальной.

В работе проведена систематическая разработка оптимальных методов синтеза функционально замещенных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, изучена и проведена меж(внутри)молекулярная гетероконденсация пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов, изучены химические свойства гетероконденсированных соединений, включающих пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазиновый фрагмент.

Реакциями диазотирования, формилирования, ацилирования, нуклеофильного присоединения-отщепления автором впервые получены новые производные 7-амино-3-трет-бутил-8-R-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-онов по аминогруппе, действием – дикарбонильных соединений на 7-амино-3-трет-бутил-8-R-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины разработаны новые синтетические подходы к получению ранее не описанных имидазо[1',2':2,3]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов.

Впервые получены 3-трет-бутил-9-R-6H,10H-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H),11(10H)-дитионы и исследована их реакционная способность по тиоксогруппе с получение алкилмеркапто-, гидразинопроводных, на основе которых получены ранее не описанные арилиденгидразинопиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазины.

Диазотированием 3-трет-бутил-11-гидразино-9-R-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-тионов в различных условиях впервые синтезированы 3-трет-бутил-13H-тетразоло[1'',5'':3',4']пиримидо[5',6':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-оны и 3-трет-бутил-9-R-11-азидопиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-тионы. Автором усовершенствованы методы синтеза труднодоступных производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов с использованием микроволнового синтеза на системе MARS (Microwave Acceleration Reaction System) фирмы CEM Corporation.

Подольниковой А.Ю. выявлены некоторые особенности реакций с участием производных пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов. Так, доказано, что природа заместителя в положении 8 пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6H)-онов влияет на ход реакции.

Установлено, что 3-*трет*-бутил-9-*R*-6*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дитионы вступают в реакцию нуклеофильного замещения по меркаптогруппе, в то время как тиоксогруппа 3-*трет*-бутилпиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-11(10*H*)-он-4(6*H*)-тиона не подвергается нуклеофильному замещению на гидразиновую группу. Наряду с алкилированием 3-*трет*-бутил-9-*R*-6*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дитионов по тиоксогруппе (C¹¹-SH) применение бромистого *n*-бутила приводит к гидролизу по тиоксогруппе в положении 4 гетероцикла. В реакции 7-амино-3-*трет*-бутил-8-*R*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-онов с бензальацетоном выделены 3-*трет*-бутил-9-метил-7-фенил-12-*R*-7*H*,8*H*-пиримидо[2,3;2',3']пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4-оны. Попытки провести реакцию конденсации 7-амино-3-*трет*-бутил-8-*R*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6*H*)-онов (R – COOEt, –CONH₂, –CN) с бензальацетоном не увенчались успехом.

Большое внимание уделено установлению структуры впервые синтезированных соединений методами ИК-, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, масс-спектрологии и интерпретации данных результатов.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с привлечением современных физико-химических методов анализа. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Выводы обоснованы и корректны.

Основные результаты научного исследования отражены в опубликованных автором 17 печатных сообщениях.

Считаю, что диссертационная работа Подольниковой А. Ю. представляет собой законченное исследование, соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Д.х.н., доцент
заведующий кафедрой химии ФГБОУ
ВО «Благовещенский государственный
педагогический университет».
г. Благовещенск

И.В. Егорова

23.03.2016 г.

Егорова Ирина Владимировна
доктор химических наук (02.00.08), доцент,
заведующий кафедрой химии естественно-географического факультета
ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный
педагогический университет».
675000 Амурская область, г. Благовещенск, ул. Ленина, д. 104
Телефон: +7(4162) 77-16-97
e-mail: kafximBGPU@rambler.ru

