

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Головиной Ольги Вячеславовны "Синтез 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов и их реакции с электрофильными агентами", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Рецензируемая работа посвящена разработке методов получения и изучению реакционной способности 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов. Молекулы этих соединений содержат несколько неравноценных нуклеофильных центров, что дает возможность синтезировать их разнообразные производные в реакциях с электрофильными агентами. Сама гетероциклическая система [1,2,4]триазоло[1,3,5]триазина представляет интерес в качестве основы для синтеза широкого ряда биологически активных соединений. Поэтому представленная работа представляет как научный, так и практический интерес и, несомненно, является актуальной.

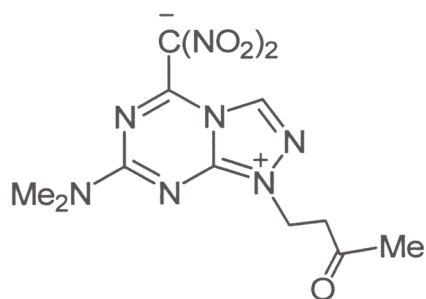
Диссертантом проведено значительное по объему научное исследование, позволившее разработать эффективные методы синтеза 5-динитрометил-[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов путем термической циклизации этоксиалкилиденновых и ацильных гидразопроизводных 5-динитрометил-[1,3,5]триазина. В ходе дальнейшего изучения реакционной способности впервые полученных соединений было установлено, что сопряженное присоединение солей 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов к акцепторам Михаэля протекает не по динитрометильной группе, как ожидалось, а по первому положению триазольного фрагмента. Алкилирование 7-диалкиламинозамещенных 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазинов протекает по первому и второму положению триазольного фрагмента, а реакция гидроксиметилирования только по первому положению. Показано, что 7-диалкиламинозамещенные 5-динитрометил[1,2,4]триазоло[4,3-*a*][1,3,5]триазины в кислой и щелочной средах трансформируются в 5-диалкиламинопроизводные [1,2,4]триазоло[1,5-*a*][1,3,5]триазин-7(3*H*)-она в результате отщепления динитрометильной группы и протекания перегруппировки Димрота.

Работа интересная, производит приятное впечатление, выполнена на высоком научном уровне с использованием современной приборной техники и методов исследования. Экспериментальные исследования удачно сочетаются с теоретическими квантово-химическими расчетами. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах (из перечня

ВАК и индексируемых в базах Web of Science и Scopus), а также 7 тезисов докладов конференций различного уровня.

Замечание по работе.

В автореферате и др. публикациях автора говорится о цвиттер-ионном строении некоторых полученных соединений. Например, для соединения 25а приводится формула с локализацией положительного заряда цвиттер-иона на одном из атомов азота триазольного фрагмента молекулы:



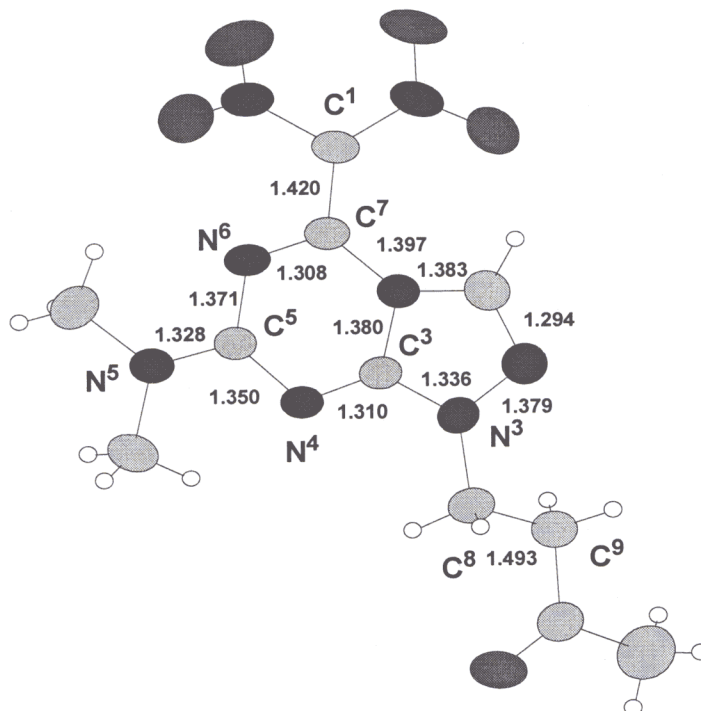
На каком основании был сделан такой вывод, непонятно. В статьях автора вопрос строения соединений рассматривается более детально и можно предположить, что цвиттер-ионная структура (с указанной локализацией зарядов) принята исходя из значений длин связей в молекуле по данным РСА. Однако если обратиться к представленным данным по длинам связи соединения 25а (CCDC 1919406), то можно предположить иное местонахождение положительного заряда в цвиттер-ионе.

Прежде всего, следует отметить, что значения длин связей в [1,2,4]триазоло[1,3,5]триазиновом гетероцикле 25а не отвечают точно значениям типичных одинарных или двойных связей, т.е. в системе наблюдается сопряжение с делокализацией электронной плотности. Даже длина связи $C^7-C^1(NO_2)_2$ 1.420(2) Å (здесь и далее нумерация атомов приведена в соответствии с данными cif-файла из CCDC 1919406) заметно короче, чем длина простой одинарной связи C–C. Например, в присоединенном к гетероциклу алифатическом фрагменте этой же молекулы длина связи C^8-C^9 составляет 1.493(3) Å.

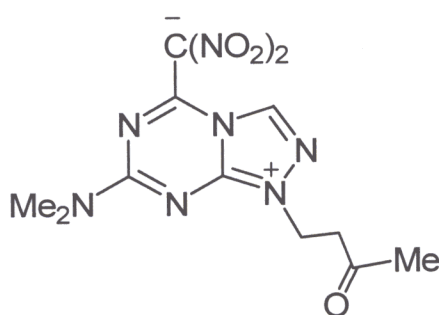
Тем не менее, исходя из сравнительных значений длин связей можно попытаться построить классическую валентную формулу, считая более короткие связи двойными, а более длинные, одинарными.

Связь $Me_2N^5-C^5$ имеет длину 1.328(3) Å и записана автором как одинарная. Хотя она явно короче, чем соседняя связь C^5-N^4 (1.350(4) Å) в триазиновом фрагменте, принятая в авторской формуле за двойную связь. Также длина связи N^5-C^5 несколько меньше, чем связи C^3-N^3 (1.336(3) Å) связывающей атом углерода триазинового фрагмента с атомом азота

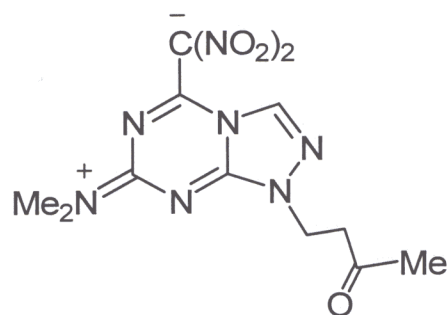
триазолового фрагмента и тоже считающаяся автором двойной. Но при этом ещё более короткая связь C^3-N^4 (1.310(3) Å) почему-то в авторской формуле записана одинарной.



Таким образом, исходя из полученных методом PCA значений длин связей, локализация положительного заряда цвиттер-ионной структуры должна быть на атоме азота диметиламинного фрагмента:



в работе



в действительности,
исходя из значений длин связей

Аналогичная ситуация наблюдается и для других соединений, строение которых однозначно установлено PCA в рецензируемой работе: 28b (CCDC 2250436) и 29c (CCDC 2250437).

Высказанное замечание не умаляют основных достижений и не изменяют общего хорошего впечатления, оставляемого работой,

Считаю, что представленная на отзыв диссертационная работа по своей практической значимости, новизне результатов и актуальности отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Головина Ольга Вячеславовна заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Астахов Александр Михайлович

к.х.н,

доцент

Сибирского государственного университета науки и технологий

им. ак. М.Ф. Решетнёва,

660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82

8(923)270-49-75

alexastachov@mail.ru

15.04.2025

Подпись Астахова Александра Михайловича
заверено
начальник



Т.А. Сорова