

ОТЗЫВ

научного руководителя о диссертационной работе В.И. Супрановича

Диссертационная работа «*N*-Аминокатионы пиридинового ряда: получение, строение и синтетическое использование» выполнена В.И. Супрановичем за время учебы в аспирантуре Новосибирского национального исследовательского государственного университета.

Главное направление исследований соискателя заключалось в изучении строения и свойств 2-замещенных *N*-аминопиридиниевых и *N,N'*-диаминобипиридиниевых солей, а также в установлении механизма и выявлении особенностей реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения полученных из них *N*-иминов с ацетиленами. Методом РСА изучены структуры мезитиленсульфонатов 2-*X-N*-аминопиридиниевых катионов ($X = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$), а также дикатионов *N,N'*-диамино-2,2'-бипиридиния и *N,N'*-диамино-4,4'-бипиридиния. Показано, что геометрия *N*-аминопиридиниевых катионов хорошо предсказывается квантово-химическими методами DFT, а рассчитанный параметр НОМА_d указывает на высокую степень ароматичности *N*-аминопиридиниевых катионов. Впервые показано протекание ипсо N-C^2 -циклоприсоединения в реакции ацетиленов с 2-*X*-пиридиний-*N*-имидами ($X = \text{CN}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{OPh}$) с отщеплением заместителя *X*. Увеличение полярности растворителя обычно приводит к увеличению содержания незамещенного продукта. Ряд 7-*X*-пиразоло[1,5-*a*]пиридинов ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OPh}$) получен препаративно из соответствующих *N*-аминопиридиниевых солей. Расчет методом B3LYP/6-31+G(d) предсказывает ранние переходные состояния в реакции 2-*X*-пиридиний-*N*-иминов с ДМАД, приводящие к согласованному циклоприсоединению. Учет сольватации переходных состояний качественно соответствует экспериментальным данным.

Обнаружено, что реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения 2,2'-бипиридиний-*N,N'*-дииминов с ацетиленами сопровождается частичным расщеплением связи $\text{C}_{\text{py}}-\text{C}'_{\text{py}}$. Растворитель, количество основания и метильные заместители в пиридиновом кольце слабо влияют на селективность реакции. Предполагаемый механизм реакции согласуется с результатами квантово-химических расчетов.

Разработан способ селективного введения дейтерия в положение 7 пиразоло[1,5-*a*]пиридинов.

Из вышеизложенного следует, что совокупность полученных соискателем данных вносит существенный вклад в развитие представлений о катионных комплексах *N*-гетероароматических соединений, а также о механизме реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.

Для реализации поставленных целей В.И. Супранович использовал как традиционные методы органической химии, так и современные физические методы, а также квантово-химические расчеты весьма высокого уровня. Его характеризует тщательность выполнения эксперимента, творческое и критическое отношение к различным аспектам работы, высокий уровень экспериментального мастерства. Последнее позволило ему, например, получить монокристаллы солей ряда N-аминокатионов для рентгеноструктурного анализа, что представляло собой весьма сложную задачу.

К настоящему времени Вячеслав Игоревич Супранович сформировался как исследователь весьма высокого уровня в области органической химии, а его работа, несомненно, заслуживает представления в диссертационный совет на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Научный руководитель,
д.х.н., проф.

/Бородкин Г.И./

Подпись Г.И. Бородкина
заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН



/Халфина И.А./