

**"УТВЕРЖДАЮ"**

Директор Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки

Новосибирский институт органической  
химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская

"12" апреля 2016 г.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук по диссертации Супранович В.И. "N-Аминокатионы пиридинового ряда: получение, строение и синтетическое использование"** В период подготовки диссертации соискатель Супранович Вячеслав Игоревич проходил обучение в аспирантуре образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) и работал в ФГБУН Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН в лаборатории ЛИМОР в должности инженера и младшего научного сотрудника.

Тема диссертационной работы Супрановича В.И. утверждена 7 июля 2014 г. на заседании Ученого Совета НГУ (протокол № 3 (268)).

В 2013 г. Супрановича В.И. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2016 г. в Новосибирском государственном университете.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Бородкин Геннадий Иванович.

По итогам обсуждения диссертационной работы принято следующее заключение:

**Актуальность** данного исследования обусловлена тем, что соли N-аминокатионов пиридинового ряда широко используются в органическом синтезе. Получаемые из них пиридилий-N-имины вступают в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с ацетиленами, приводя к пиразоло[1,5-a]пиридинам, которые являются изостерами индола и проявляют широкую биологическую активность.

**Научная новизна и практическое значение** работы заключается в получении информации фундаментального характера о реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 2-замещенных пиридилий-*N*-иминов и бипиридилий-*N,N'*-дииминов с ацетиленами.

Методом РСА впервые изучены структуры дикатионов *N,N'*-диамино-2,2'-бипиридиния и *N,N'*-диамино-4,4'-бипиридиния. Показано, что в последнем случае неподеленная пара азота вовлекается в сопряжение с  $\pi$ -системой кольца. Проведены квантово-химические расчеты изученных структур; показано, что геометрия *N*-аминопиридиниевых катионов хорошо предсказывается расчетами DFT.

При изучении реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 2-*X*-пиридилий-*N*-иминов ( $X = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OPh}$ ) с ДМАД впервые было обнаружено протекание ипсо  $\text{N}-\text{C}^2$  циклоприсоединения с отщеплением группы *X*. Изучено влияние природы заместителя и полярности растворителя на селективность реакции. Увеличение полярности растворителя обычно приводит к увеличению содержания незамещенного продукта в реакционных смесях. *N*-Амино соль 2-феноксипиридина частично восстанавливается в 2-феноксипиридин в условиях реакции. Ряд 7-*X* пирозоло[1,5-*a*]пиридинов ( $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{OPh}$ ) был получен реакцией пиридилий-*N*-иминов с ацетиленами препаративно. Было показано, что добавление окислителя может значительно увеличить выход реакции.

Механизм реакции изучен с помощью квантово-химических расчетов методами B3LYP/6-31G(d) и M06-2X-D3/6-31+G(d,p). Обнаруженные переходные состояния являются ранними. B3LYP/6-31G(d) предсказывает согласованное циклоприсоединения, в то время как M06-2X-D3/6-31+G(d,p) предсказывает устойчивость биполярного интермедиата, получающегося после образования связи  $\text{N}-\text{C}$ . Согласно расчетам, реакция является сильно экзотермичной.

Изучена реакция диполярного циклоприсоединения *N,N'*-диимино-2,2'-бипиридила с различными ацетиленами. Было обнаружено, что в условиях реакции происходит фрагментация бипиридилного остова с расщеплением связи  $\text{C}_{\text{py}}-\text{C}_{\text{py}}$ . Установлено, что заместители в пиридиновом кольце и растворитель слабо влияют на селективность реакции, а увеличение количества используемого основания приводит к некоторому увеличению выходов продуктов с фрагментацией и без неё. Предложенный механизм реакции, основанный на первоначальной  $\text{N}-\text{C}^2$  циклизации, подтвержден квантово-химическими расчетами методом B3LYP/6-31G(d,p).

**Личный вклад соискателя** во всех работах является основным и заключается в обсуждении целей, задач исследования, в проведении экспериментальной работы, анализе, интерпретации полученных результатов.

Работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем проведения исследований, квалифицированным применением необходимых физико-

химических методов анализа синтезированных соединений. Достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений.

Диссертационная работа соответствует специальности «органическая химия» (02.00.03).

Результаты работы рекомендуется использовать в научных исследованиях Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (г. Казань), Институте химии Уфимского НЦ РАН (г. Уфа), Иркутском институте химии СО РАН им. А.Е. Фаворского (г. Иркутск), Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа), в Институте химической кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск), Институте технической химии УрО РАН (г. Пермь), Институте органической химии им. Зелинского (г. Москва).

**Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях из списка ВАК:**

1. Supranovich V.I., Vorob'ev A.Y., Borodkin G.I., Gatilov Y.V., Shubin V.G. Study on selectivity in the reaction of 2-substituted pyridinium-*N*-imines with dimethyl acetylenedicarboxylate // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. № 10. P. 1093–1096.

2. Supranovich V.I., Vorob'ev A.Y., Borodkin G.I., Shubin V.G. Unexpected cleavage of the C<sub>sp</sub>–C<sub>sp</sub> bond in the reaction of 2,2'-bipyridine *N,N'*-diimines with acetylenes // *Tetrahedron Lett.* 2014. V. 55. № 39. P. 5377–5380.

3. Borodkin G.I., Vorob'ev A.Y., Supranovich V.I., Gatilov Y.V., Shubin V.G. Molecular and crystal structure of 1,1'-diamino-2,2'-bipyridinium and 1,1'-diamino-4,4'-bipyridinium dimesitylenesulphonates: A combined experimental and theoretical study // *J. Mol. Struct.* 2013. V. 1035. P. 441–447.

**Основные результаты диссертации доложены на отечественных и международных конференциях:**

1. В.И. Супранович, А.Ю. Воробьев, Г.И. Бородкин, В.Г. Шубин. Необычная фрагментация остова 1,1'-диамино-2,2'-бипиридиния в реакции с метил-3-фенилпропионатом. Тезисы докладов на Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы органической химии». Новосибирск. 2012. С. 16.

2. V.I. Supranovich, A.Yu. Vorobyev, G.I. Borodkin, Yu.V. Gatilov, V.G. Shubin. Molecular and crystal structure of 1,1'-diamino-2,2'- and 4,4'-bipyridinium mesitylenesulfonates: a combined experimental and theoretical study. VI International Conference “Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles”. Kharkov. 2012. P-5.

3. V.I. Supranovich, A.Yu. Vorobyev, G.I. Borodkin, V.G. Shubin. Unusual fragmentation of 2,2'-bipyridinium core in reaction of 1,1'-diamino-2,2'-bipyridinium cations with acetylenes under basic conditions. VI International Conference “Chemistry of Nitrogen Containing

Heterocycles". Kharkov. 2012. P-148.

4. V.I. Supranovich, A.Yu. Vorob'ev, G.I. Borodkin, V.G. Shubin. An Unexpected Cleavage of C-C Bond in Reaction of 1,1'-Diamino-2,2'-bipyridinium Mesitylenesulfonates with Acetylenes under Basic Conditions. Book of Abstracts XIV European Symposium on Organic Reactivity. Prague. Czech Republic. 2013. P.192.

5. А.Ю. Воробьев, В.И. Супранович, В.Ю. Евтушок, Г.И. Бородкин, Ю.В. Гатилов, В.Г. Шубин. N-Аминоазиниевые соли: получение, строение и использование в синтезе. Тезисы докладов на Уральском научном форуме «Современные проблемы органической химии». Екатеринбург. 2014. С. 96.

6. V. Supranovich, A. Vorob'ev, G. Borodkin, V. Shubin. Reactivity of Pyridinium N-Imines in 1,3-Cycloaddition with Alkynes: Combination Experimental and Theoretical Study. European Symposium on Organic Reactivity, Kiel, Germany. Book of Abstracts. 2015. 177.

7. V. Supranovich, A. Vorob'ev, G. Borodkin, V. Shubin. Regioselective Synthesis of Deuterated Pyrazolo[1,5-a]pyridine and 1,2,4-Triazolo[1,5-a]pyridine Derivatives. European Symposium on Organic Reactivity, Kiel, Germany. Book of Abstracts. 2015. 186.

Диссертация "N-Аминокатионы пиридинового ряда: получение, строение и синтетическое использование" Супрановича В.И. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заключение принято на объединенном заседании семинара ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и кафедры органической химии НГУ.

Присутствовало на заседании 36 чел. Результаты голосования: "за" – 36 чел., "против" – 0 чел., "воздержалось" – 0 чел., протокол № 5 2016 года.

Председатель семинара,  
Зам. директора по науке  
д.х.н., проф.



Третьяков Е.В.

Секретарь семинара



Оськина И.А.