

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертационную работу Мукерджи Аниндиты

«Трансформации моно- и дикарбонильных соединений в реакциях с С-, N-, O-нуклеофилами в условиях механоактивации и в ионных жидкостях», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия

Постоянный интерес к механохимической активации химических реакций обусловлен эффективностью обработки сыпучих материалов. Главный вдохновитель механохимии – зеленая химия, раздел, который сформировался из-за потребности фармацевтической и химической промышленности в чистых, безопасных и эффективных способах проведения реакций. Механохимическая обработка сыпучих материалов является мощным инструментом синтеза и трансформации различных классов веществ, позволяющим существенно сократить или полностью исключить применение органических растворителей. В случае, если применения растворителя избежать не удастся на помощь приходят так называемые «зеленые» растворители, один из видов которых – ионные жидкости. Ионные жидкости нелетучи, малотоксичны, негорючи, устойчивы по отношению к высоким температурам и обычно позиционируются как один из элементов зеленой химии. В этой связи диссертационная работа, Мукерджи Аниндиты посвященная реакциям моно- и дикарбонильных соединений в реакциях с нуклеофилами в условиях механоактивации и в ионных жидкостях, безусловно, является актуальным исследованием.

Диссертационная работа (129 страниц) написана на английском языке, построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, включающего 146 ссылок.

В литературном обзоре приведены актуальные литературные данные по реакциям 1,3-дикарбонильных соединений с фенолами, приводящие к производным кумаринам, реакциям 1,3-дикарбонильных соединений с алкенами и алкинами, конденсации 1,2-дикарбонильных соединений с диаминами в синтезе замещенных хиноксалинов и диарилфеназинов, реакциям 1,2-

дикарбонильных соединений в синтезе производных пирролов, а также некоторым реакциям монокарбонильных соединений с нуклеофилами и в частности применению их в синтезе амидоалкилнафтолов, последующей их трансформации в оксазины и взаимодействию акрилатов с N-нуклеофилами. Отдельный раздел о получении оксазинов приведен для обоснования дальнейшего исследования реакционной способности амидоалкилнафтолов. Литературный обзор завершается небольшим заключением с кратким анализом недостатков способов реализации реакций описанных в литературном обзоре.

В обсуждении результатов представлен анализ полученных автором экспериментальных данных. Порядок изложения материала соответствует литературному обзору.

На первом этапе работы было изучено получение 4-замещенных кумаринов путем конденсации производных 1,3-дикетонов с фенолами в условиях механоактивации. Проведенная большая экспериментальная работа позволила предложить простой и эффективный способ получения гидроксикумаринов. Также был разработан метод C3-функционализации 4-гидроксикумаринов в реакциях с замещенными стиrolами, приводящий, в том числе, к аналогам анти тромботиков ряда варфарина.

На втором этапе рассмотрены реакции 1,2-дикетонов и 1,2-диаминов в отсутствие растворителя в механохимических условиях или в среде ионных жидкостей. Были синтезированы ряд новых производных хиноксалинов, феназинов, изучена их модификация с использованием реакций Сузуки и Соногаширы, получен ряд соединений перспективных в качестве флуорофоров.

Продолжением работы стало изучение механохимического синтеза сложнозамещенных пирролов с использованием фенилглиоксаля в качестве 1,2-дикарбонильного соединения. Следует отметить, что получение сложнозамещенных пирролов с использованием механохимического синтеза ранее изучено не было. Автором работы была проведена оптимизация условий синтеза и получен ряд производных указанных соединений.

Завершающим этапом синтетической части работы стало изучение реакции монокарбонильных соединений с N-нуклеофилами. В частности, изучена трехкомпонентная реакция бензальдегида, β -нафтола и ацетамида в среде

ионных жидкостей. Также рассматривалась возможность замены ацетамида на акриламид, однако при попытке синтеза акриламида из метилакрилата и аминов было обнаружено, что вместо реакции замещения происходит присоединение амина к кратной связи. Эта реакция была тщательно изучена, показано, что её могут катализировать ионные жидкости, экстракт чая, а также совместное действие механоактивации и экстракта чая.

Стоит отметить, что предложенные соискателем методы синтеза соответствуют принципам зеленой химии, отличаются превосходной эффективностью, хорошей атомной экономичностью, подсчитанные Мукерджи Аниндитой значения E-фактора, свидетельствуют, что в большинстве случаев в результате синтеза образуется малое количество отходов. Эти аспекты обосновывают новизну и значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики.

В диссертации отдельно рассмотрены фотофизические свойства полученных производных пирролов и дибензофеназинов, показано, что последние являются перспективными флуорофорами. Также в работе продемонстрировано, что перспективным является поиск в ряду полученных соискателем индолил-замещенных пирролов соединений хемосенсоров для обнаружения нитросодержащих взрывчатых веществ. Все это еще раз подтверждает практическую значимость выполненного исследования.

В экспериментальной части представлены подробные прописи синтезов, приведены общие сведения о методах и средствах измерений.

Обсуждая степень обоснованности и достоверности научных результатов, выводов, рекомендаций и заключения, следует отметить, что в работе Мукерджи Аниндиты применен стандартный набор физико-химических методов исследования состава и структуры органических соединений включая спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , а также с использованием элементного анализа. Согласно экспериментальной части, выходы определялись для продуктов, выделенных в индивидуальном состоянии. Приведенные в экспериментальной части описания спектров ЯМР и совпадение результатов элементного анализа с расчетными значениями позволяет не сомневаться в приписанной структуре и чистоте выделенных соединений. Спектральные

исследования выполнены на современном оборудовании, в тексте диссертации приведены спектры поглощения и эмиссии исследованных соединений. Таким образом, обоснованность научных положений и достоверность полученных соискателем результатов не вызывает сомнений.

Материал диссертационного исследования опубликован в 7 статьях и 3 тезисов докладов на международных конференциях.

Вместе с тем при прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Карбонильные соединения вступают во множество реакций с нуклеофилами. Почему для изучения были выбраны именно реакции получения кумаринов, хиноксалинов, пирролов и амидоалкилнафтолов?
2. В автореферате описана конденсация фенолов с этилацетоацетатом в механохимических условиях в присутствии метан- и толуолсульфокислот. В тексте диссертации данный метод не обсуждается и экспериментальные данные о нем не приводятся.
3. При получении кумаринов в присутствии растворителя снижается выход продуктов реакции, какое количество растворителя было использовано? Какова роль ионной жидкости в этой реакции?
4. Каким образом проводилась регенерация ионной жидкости [BSMIM]OTs после синтеза феназинов и хиноксалинов?
5. Какой компонент чайного экстракта отвечает за каталитический эффект в реакциях акрилатов с N-нуклеофилами?
6. В диссертации и автореферате упоминается идея заменить ацетамид на акриламид в реакции с бензальдегидом и 2-нафтолом, однако ничего не указано о том, была ли эта идея реализована. Была ли проделана эта реакция, какие результаты получены?
7. В общей информации экспериментальной части указано, что записывались масс-спектры, при этом в описании характеристик полученных соединений упоминания о масс-спектрах не встречаются.
8. Встречаются недочеты в оформлении автореферата и диссертации, например, на стр 47 диссертации указаны «TM-based catalysts» и «TM-free processes», при этом что такое TM в тексте диссертации не

расшифровывается, на стр. 49 в формуле соединения **2.3a** нет OH группы, а на стр. 50 - есть, и т. д. Соединения **1c** и **4a** в автореферате – одно и то же.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не отражаются на оценке диссертации.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертация «**Трансформации моно- и дикарбонильных соединений в реакциях с C-, N-, O-нуклеофилами в условиях механоактивации и в ионных жидкостях**», соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а также соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, а ее автор - Мукерджи Аниндита - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук

(1.4.3. Органическая химия), доцент

Профессор кафедры химической технологии

органических красителей и фототропных соединений

Санкт-Петербургского государственного

технологического института

(технического университета)

Л

Леонид Витальевич Мызников

09.07.2024

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А.
8-950-029-14-29, myznikov_lv@mail.ru

Подпись Мызникова Л.В. заверяю

нага льчик



Т.Ю. Прохорова