

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Мосеева Тимофея Дмитриевича
"РЕАКЦИИ ПЕНТАФТОРФЕНИЛИТИЯ С АЗАГЕТЕРОЦИКЛАМИ И
СОПУТСТВУЮЩИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ЛИГАНДОВ И
ФОТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ",

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3 Органическая химия

Химия полифторированных ароматических производных лития интенсивно изучается более 60 лет. Но диссертант показал, что синтетический потенциал этих соединений ещё не исчерпан. Ему удалось найти новую область применения C_6F_5Li как пентафторфенилирующего реагента и показать потенциальную практическую полезность полученных продуктов.

Во введении обоснована актуальность выбора цели работы, которая обозначена как разработка эффективных синтетических приёмов получения потенциально полезных пентафторфенилированных азагетероциклов и изучение их строения. Чётко сформулированы конкретные задачи и пути их реализации. Аргументированно представлена научная новизна полученных результатов и указан личный вклад автора в их достижение. Участие соавторов публикаций в отдельных аспектах работы (в теоретических расчётах и спектральных исследованиях) отмечается далее по тексту. Но на мой взгляд, причины исследования именно выбранных фотофизических свойств полученных соединений аргументированы невнятно, хотя не исключаю, что это связано с прикладным характером использования продуктов.

В литературном обзоре (глава 1) на 46 страницах рассмотрены современные подходы к синтезу С-модифицированных (поли)фтор(гетеро)аренов. Использован достаточно большой объём проанализированной современной литературы (около 80 источников). Проведён

глубокий, разносторонний и критический разбор существующих схем синтеза. Заметное внимание уделено рассмотрению возможных механизмов реакций, что позволяет выделить сильные и слабые стороны конкретной процедуры. Позднее этот опыт был творчески использован автором в модификации известных схем синтеза и создании собственных. Представленные материалы дают достаточно информации о состоянии проблемы и вкладе автора в её решение.

Не могу не отметить пристрастие диссертанта к штампу "исследовательская (научная) группа под руководством профессора". В главе 1 он встречается 66 раз на 46 страницах текста, т.е. занимает 2 страницы сплошного текста.

В главе 2 изложены результаты собственных исследований автора, которые состоят из двух частей: синтеза целевых соединений и изучения некоторых их свойств в плане последующего применения в практических целях. Отмечаю квалифицированное обсуждение полученных экспериментальных результатов, надёжность которых обусловлена использованием современных методов исследования (РСА, ИК и мультаядерной ЯМР спектроскопии). Материал хорошо иллюстрирован и изложен точным научным языком. Но как и во введении, остаются непонятными как причины выбора именно меди, кобальта и марганца для исследования координирующих свойств продуктов, так и причины столь тщательного изучения спектральных параметров некоторых продуктов с привлечением кватовохимических расчётов.

Положительное впечатление от предыдущих частей диссертации несколько смазывается главой 3 (экспериментальная часть). Из мелких замечаний: (а) не указана модель ИК спектрометра и приставки диффузионного отражения, что не позволяет судить о точности измерений и достоверности результатов (с. 121), (б) растворы *втор*-BuLi и *трет*-BuLi в работе не применялись (с. 122), (в) "Тетрагидрофуран ... был получен...путём многократной дистилляции...в присутствии натрия и гидрида натрия" (с. 122) – в присутствии обоих сразу?

Основные процедуры получения целевых соединений сгруппированы в общие методики, что логично и оправданно. Но эти методики описаны небрежно и поверхностно. К тому же в них отсутствуют ссылки на соответствующие таблицы (расположены в главе 2) или на работы автора, где эти синтетические процедуры опубликованы (а часть из них может быть неопубликована или дана в материалах конференций). Это вызывает следующие вопросы:

Общие методики... (5а-г, 6, 8, 11) (с. 122, 124), (29) (с. 143), (30) (с. 147):

(а) температура $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ – это температура бани или температура внутри колбы?

Если это температура бани, то реальная температура реакционной смеси может сильно отличаться от $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, что влечёт сомнения в воспроизводимости результатов и возможности их масштабирования при загрузках выше 1-2 ммоль из-за теплового эффекта реакции и неопределённой скорости прибавления реагентов;

(б) непонятно, обрабатывали ли реакционную смесь или её сразу наносили на колонку с силикагелем. Пример разночтения: в статье [J. Fluorine Chem., 224 (2019) 89] (синтез 8, 11) написано, что реакционную смесь сначала гидролизуют, а затем хроматографируют. В диссертации стадия гидролиза не упомянута.

с. 122, 144: какой деоксигенирующий агент использовали в каждом конкретном случае?

с. 142, Общая методика... (27е, ж, и-м): к какому оксиду какой кетон прибавляли?

с. 147, 148, Общая методика... (30): при какой температуре прибавляли к раствору $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$ раствор 2*H*-имидазол-1-оксида в ТГФ и затем раствор 2,3-дихлор-5,6-дициан-бензохинона в ТГФ, если после этого полученный раствор кипятили в течение 4 часов?

с. 152, Общая методика... (32): в реакции действительно использовали "борную кислоту", т.е. H_3BO_3 ?

с. 154, Общая методика... (21, 22): какой лиганд с солью какого металла реагировал?

Удивительно, но все недостающие детали содержатся в опубликованных статьях, и непонятна причина их отсутствия в диссертации.

Общим замечанием к диссертации является отсутствие в ней списка работ автора, где опубликованы основные результаты. Таким образом, утверждение автора о публикации материала в 7 статьях и в тезисах конференций не подтверждено. Обычно эти работы размещаются в общем списке литературы и на них ссылаются по мере изложения собственных результатов в общей части. Так всегда можно соотнести написанное в диссертации с текстом статьи и, кстати, убедиться в наличии самой статьи. Этот недостаток не оправдывается наличием списка работ в автореферате: диссертация – самостоятельный документ, и автореферат не является её составной частью.

Несмотря на наличие отдельных критических замечаний, констатирую, что диссертация Мосеева Т. Д. обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты, основные из которых опубликованы в журналах мирового уровня. Диссертация является цельной научно-квалификационной работой, решающей актуальные научные задачи с применением современных методов исследования.

Выводы адекватны полученным результатам и явным образом дают представление о научной значимости работы. Основное содержание диссертации изложено в 7 статьях, опубликованных в журналах из Перечня рецензируемых изданий ВАК, и апробировано на нескольких конференциях.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации и даёт представление об объёме и научной значимости выполненных работ и квалификации автора.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация Мосеева Тимофея Дмитриевича "Реакции пентафторфениллития с азагетероциклами и сопутствующие превращения в синтезе лигандов и фотоактивных соединений" является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует профилю специальности 1.4.3 Органическая химия, и удовлетворяет

требованиям, предусмотренным "Положением о присуждении учёных степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина"", предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9).

Мосеев Т. Д. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник лаборатории галоидных соединений
ФГБУН Новосибирского института органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), доктор
химических наук

Бардин В. В.

13 апреля 2022 года

Бардин Вадим Викторович
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9
ФГБУН Новосибирский институт органической химии имени Н. Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).
Тел.: 8 (383) 330-9432 (рабочий)
E-mail: bardin@nioch.nsc.ru

"Подпись Бардина В. В. заверяю"

Учёный секретарь НИОХ СО РАН

к. хим. н.



Бредихин Р. А.