

## ОТЗЫВ

Официального оппонента Тютюнова Андрея Александровича на диссертацию Мосеева Тимофея Дмитриевича на тему «Реакции пентафторфениллития с азагетероциклами и сопутствующие превращения в синтезе лигандов и фотоактивных соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Мосеева Тимофея Дмитриевича посвящена синтезу пентафторфенил замещенных 1,2,4-триазинов и использованию их в синтезе 2,2'-бипиридинов, а также получению пентафторфенил содержащих пиридо[1,2-а]индолов и 2*H*-имидазолов с протяженной системой сопряженных  $\pi$ -связей с целью исследования фотофизических, координационных и хемосенсорных свойств данных соединений. Для получения наиболее перспективных азотсодержащих гетероциклов, обладающих практически полезными свойствами, были разработаны пути синтеза соединений, в которых пентафторфенильный и азагетероциклический фрагменты непосредственно связаны друг с другом. Поэтому актуальность исследования и перспективность практического применения полученных результатов не вызывает сомнения.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и библиографического списка. В литературном обзоре подробно представлены (с обсуждением механизмов реакций, фотофизических свойств и перспективы практического применения) четыре основных методологических подхода, которые используются в настоящее время для синтеза полифторарильных гетероциклических соединений. Все литературные данные, освещенные в обзоре снабжены ссылками на оригинальные работы, что позволяет без труда детально

ознакомиться с интересующими вопросами и создает хорошую перспективу для обсуждения результатов исследования.

Основная часть текста диссертации разделена на главы, в которых подробно описаны методы синтеза пентафторфенил замещенных азаетероциклов и результаты исследований их фотофизических характеристик. Для легкости восприятия и сравнения полученных данных они сведены в таблицы и/или представлены в виде рисунков.

В экспериментальной части даются подробные методики синтеза изученных соединений и все необходимые аналитические данные однозначно подтверждающие структурные формулы впервые полученных фторированных азаетероциклов. Строение ряда 2,2'-бипиридиновых лигандов и их комплексов с металлами, а также продуктов нетривиальной арин-инициируемой перегруппировки приводящей к пентафторфенил замещенным (1,2,3-триазалил)пиридо[1,2-а]индолам подтверждено данными РСА. Таким образом, результаты, полученные автором следует считать полностью достоверными.

Несомненным достоинством диссертационной работы является:

1. Проведено систематическое исследование реакционной способности пентафторфениллития в реакциях нуклеофильного замещения водорода как в ароматических 1,2,4-триазилах, так и неароматических 2*H*-имидазольных субстратах и показано, что оно может осуществляться по  $S_N^H$  АЕ и АО схемам.

2. Разработаны методы дальнейшей трансформации, полученных фторированных азаетероциклов в перспективные флуорофоры, для которых изучены спектры поглощения и эмиссии, определены квантовые выходы и времена жизни люминесценции, а также установлена зависимость "структура-свойство".

3. Продемонстрирована возможность применения одного из полученных соединений в качестве флуорометрического сенсора для определения рН слюны человека.

4. По результатам исследований опубликовано 7 статей в международных журналах и отдельные части работы неоднократно представлялись на научных конференциях. Материал диссертации адекватно отражен в автореферате.

В процессе ознакомления с текстом диссертации не возникло принципиальных возражений, касающихся научной составляющей настоящей работы. Однако необходимо сделать ряд небольших замечаний и комментариев редакционного и стилистического характера:

1. Во введении, литературном обзоре и обсуждении результатов встречается ряд неудачных выражений: стабилизации энергий ВЗМО и НСМО (стр. 9); введения функциональных блоков на поздних стадиях синтетических схем (стр. 10); полифторсодержащие ароматические соединения могут координировать переходные металлы по сигма связям при использовании неподеленных электронных пар фтора (стр. 10); произвела сочетания (стр. 19); с выходами до 90% **Л25** (стр. 19); калиевыми солями (арил)трифторборной кислоты (стр. 21); в среде трифтортолуола (стр. 23); тетра(трифенилфосфин)палладия (стр. 24 и 31); серебро депротонирует (стр. 36); В качестве катализатора используется ацетат палладия  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , а в качестве лиганда взята аминокислота (стр. 39); в качестве окислителя вместо карбоната серебра может быть использован кислород (стр. 40); достаточно просты с точки зрения регио- и стереоселективности вследствие одного центра протекания реакции (стр. 43); фосфаталкенами (стр. 46); Затем золото легко восстанавливается до степени окисления (I) (стр. 48); необходим катализ переходными металлами, которые представляют собой соли  $\text{Pd}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$  или (II),  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Rh}(\text{I})$ , а также органический лиганд (стр. 51); Разработка и применение синтетических схем, не требующих применения катализа, последние несколько десятилетий являются трендовым направлением в органическом синтезе (стр. 51); металлоорганические интермедиаты изначально получали из бромпроизводных, однако уже в современной органической химии было показано, что данные процессы можно проводить

напрямую, используя  $C(sp^2)$ -H связь фторарена (стр. 51-52); бензиловый радикал (стр. 72); сигналы ядер  $^{19}F$  были резонируют (стр. 85); их молярных соотношений (стр. 93); другие ацилирующие агенты, такие как  $AcBr$ ,  $Ac_2O$ ,  $(CF_3CO)_2O$ ,  $TMSCl$  (стр. 93); положения  $C(2)$  в 4,5-дизамещенных 2H-имидазольного кольца (стр. 100); кислота **31д** обладает наименьшими донорными свойствами (стр. 102); разработана синтетическая синтеза (стр. 158);  $Dppb$  – 1,4-бис(дифенилдифосфино)бутан (стр. 160).

2. Попадают следующие досадные опечатки: “реакция нуклеофильного водорода” (стр. 5); “ $CF_3COOK$  and  $AcOK$ ” (стр. 12); “ $AcOK$  or  $CF_3COOK$ ” (стр. 13); тетарзолами (стр. 16); наночистицы (стр. 16); куркубит[6]урилы (стр. 16); арилгалогенидов (стр. 16); длинноволновую (стр. 18); группой руководством (стр. 25); полифторарисодержащих (стр. 30); норборнодиена (стр. 30); полифтораенов (стр. 34);  $Pd(II)$ -катализируемом (стр. 37); научная группой (стр. 44); Исследовательской группой (стр. 49); к замещенными алкинами (стр. 49); сопровождающийся восстановлением (стр. 50); 1,4-дибромбутен-2-еном (стр. 52); C-M/C-Cl сочетание (стр. 52); дальнейшая реакции (стр. 64); сольватохромизма (стр. 75); зависимость не наблюдалось (стр. 75); домино-трансформации (стр. 84); изохинолинового (стр. 89); элиминирующего агента (стр. 93); дезогнирующий (стр. 93); алифатического –  $\delta$  55.5-6.3 м.д. (стр. 97); флуорисценции (стр. 101); флуорометрического (стр. 119); люминисценции (стр. 158); была предложен (стр. 158).

3. Кроме того, при описании механизмов каталитических реакций, как например на стр. 13, 36-37, 45, 48, для обозначения элементарных стадий каталитического цикла желательно использовать научную лексику; на стр. 16 неудачное изображение структурной формулы  $PdCl(C_3H_5)(dppb)$ ; на стр. 33 на схеме 34 представлены производные 1-замещенного нафталина; встречающиеся в тексте, например на стр. 37, 42, 59, 63, уточнения формальной степени окисления? металла-катализатора не принято использовать в научных статьях; на стр. 47 на схеме 54 нет фрагментов 8-

аллилхинолина; на стр. 46 на схеме 52 в медном комплексе N ошибочно указана степень окисления меди I, а должно быть, по-видимому, II; на стр. 53 – “классические” реакции Гриньяра полифторароматических производных, изученные группами P. Knochel’я и Z. Huang’a, однако подобные реакции были впервые описаны задолго до этих работ и в таких случаях желательно ссылаться на более ранние исследования; на стр. 58 ссылка 101 не имеет отношения к обсуждаемому в тексте вопросу; в русскоязычных статья принято написание ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и тд., а не  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  – стр. 60 и  $^1\text{H}$  ЯМР – стр. 61-62, 68, 85, 93, 97, 102, 103 и тд.; нафталин-2-ил вряд ли можно считать донорным заместителем (стр. 71); стр. 73 схема 68 стадия синтеза соединений **20a-в** – в эксперименте используется норборнадиен, а 4-(1-циклопентен-1-ил)морфолин будет давать другой продукт; стр. 80 схема 69 в формулах комплексов с гексафторацетилацетонатными лигандами пунктир необходимо изображать до атомов кислорода; встречается различное написание: “присоединение – отщепление” (стр. 92) и “Присоединение-Отщепление” (стр. 101), “присоединение-окисление” (стр. 92), “Присоединение-Окисление” (стр. 94) и “Присоединение-окисление” (стр. 101).

Эти замечания носят частный характер и не являются принципиальными. Они не снижают общего весьма положительного впечатления от работы, и не затрагивают основные ее положения и выводы.

Таким образом, диссертационная работа Мосеева Тимофея Дмитриевича «Реакции пентафторфениллития с азаетероциклами и сопутствующие превращения в синтезе лигандов и фотоактивных соединений» удовлетворяет всем требованиям, установленным в п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Представляемая работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия.

Автор диссертационного исследования «Реакции пентафторфениллития с азаетероциклами и сопутствующие превращения в синтезе лигандов и фотоактивных соединений», Мосеев Тимофей

Дмитриевич, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений  
№114

кандидат химических наук

Тютюнов Андрей Александрович

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28.

Наименование организации: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Телефон: +7-499-135-92-02

Адрес электронной почты: [larina@ineos.ac.ru](mailto:larina@ineos.ac.ru)

 /Тютюнов А.А./


«11» мая 2022 г.

Подпись кандидата химических наук Тютюнова Андрея Александровича  
удостоверяю.

Ученый секретарь,

к. х. н.



 Гулакова Е. Н.