

ОТЗЫВ

от д.х.н., доцента Мусиной Эльвиры Ильгизовны

на автореферат диссертации Немытова Алексея Игоревича «Прямое S_N^H арилирование азагетероциклов в создании хелатирующих и хиральных гетеробиарильных лигандов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Немытова Алексея Игоревича посвящена решению фундаментальной проблемы органической химии, связанной с разработкой новых атом-экономных методов синтеза хелатирующих и хиральных гетеробиарильных соединений, которые могут быть использованы для конструирования высокоэффективных каталитических систем, люминесцентных, магнитных материалов, что обуславливает актуальность избранной автором темы.

В качестве объектов исследования автором выбраны различные моно-, ди- и триазины и их взаимодействие с литий бензолхромтрикарбониллом (Li-БХТК) и 2-гидроксинафталином и его производными, что является логичным продолжением многолетних работ этой группы. Автором получен широкий ряд N-гетероциклзамещенных бензолтрикарбонилхромпроизводных, оптимизированы условия стадий замещения и ароматизации, а также в некоторых случаях выделены и охарактеризованы промежуточные дигидропроизводные. Универсальность подхода, основанного на S_N^H арилировании, была продемонстрирована также в синтезе различных планарно-хиральных аналогов QUINAP – гетеробиариллов, содержащих N-гетероциклический и 2-гидроксинафталеновый фрагменты. Широкая вариация реагентов позволила автору выявить влияние природы заместителей в 2-гидроксинафталине и природы азина на выходы продуктов. На основе полученных гетеробиариллов автором были получены новые фосфин- или фосфиноксидзамещенные производные, и подобраны условия разделения энантиомерных смесей. Указанные выше результаты составляют научную новизну данной работы. Практическая значимость исследования подтверждается продемонстрированным значительным преимуществом полученных фосфинсодержащих лигандов в качестве катализаторов реакции аллильного алкилирования Тсуи-Троста по сравнению с (S)-QUINAP. Кроме того, автором показан потенциал полученных гетеробиарильных лигандов, содержащих гидроксильную и пиридинильную группы, в конструировании магнитоактивных координационных соединений.

Наличие трех статей по теме диссертации в высокорейтинговых международных журналах, а также одного патента РФ на изобретение подтверждает высокое качество и актуальность проведенного исследования.

Диссертационная работа Немытова А.И. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования. Поэтому полученные результаты и сделанные выводы являются достоверными и обоснованными.

В то же время к автореферату имеются отдельные замечания:

- Из автореферата неясно, почему в реакцию, приведенную на схеме 1, вводится двойной избыток N-гетероциклического соединения, как указано в примечании к таблицам 1 и 2, и что происходит с этим избытком потом.
- Автор ничего не упоминает о селективности реакций, хотя во многих случаях вполне ожидаемо арилирование по нескольким положениям N-гетероцикла и образование соответствующих изомеров.
- Автором часто используется выражение «наибольшей реакционной способностью обладали», опираясь на выходы продуктов. Однако выход продукта не является показателем реакционной способности, скорее это константы скорости реакции, степень конверсии и т.д.
- Несколько сомнительным кажется сравнение выходов бензолхромтрикарбонильных производных на основе моно- и диазинов, в пользу диазинов, поскольку очевидной закономерности не наблюдается (максимальные выходы составляют для них 60 и 59% соответственно). В то же время, автор вообще не объясняет 0% выход в реакции на основе бензохинолина **1н**.
- На мой взгляд, на стр. 16, некорректно называть окисленный продукт фосфорилирования гетеробиарилов побочным продуктом, если его выход превышает или практически равен выходу желаемого фосфинового производного. Из автореферата неясно, как разделяли эти продукты.
- в работе имеются опечатки, неточности, неудачные выражения (например, стр. 12: «установлено, что остатки 2-нафтола были с успехом включены в 1,2,4-триазины и их N-оксиды», стр 13 «это предположение обуславливает ...» и т.д.

Несмотря на отмеченные недостатки, материал, представленный в автореферате диссертационной работы Немытова

Алексея Игоревича, свидетельствует в целом, что по объему выполненного исследования, уровню обобщения полученных результатов, научной новизне и практической значимости диссертационная работа **соответствует** заявленной специальности 1.4.3. Органическая химия, и требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор **заслуживает** присуждения ученой степени **кандидата химических наук**.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
фосфорорганических лигандов
Института органической и физической
химии им. А.Е.Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
Доктор химических наук, доцент

Э.И.Мусина

420088, Россия, Татарстан,
г. Казань, ул. Арбузова, 8
elli@iopc.ru
телефон (843) 273-48-93

17.06.2022

Подпись Мусина Э.И.
Заверяю Ред. пр. Бело
АНИСИМОВА Е. В.
17 " июня 2022г.