

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Травень Валерий Федорович, доктор химических наук, профессор кафедры Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Платонова Дмитрия Николаевича «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» по специальности 1.4.3 – органическая химия на соискание ученой степени доктора химических наук и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, профессор кафедры
Сколтеха РХТУ им. Д.И. Менделеева

Подпись д.х.н. Травеня Валерия Федоровича
удостоверяю

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



(Н.А. Макаров)

15 января 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Платонова Дмитрия Николаевича
 «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе
 электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов:
 синтез, свойства и химические превращения»
 по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени доктора химических наук

| | |
|---|--|
| Фамилия, имя, отчество | Травень Валерий Федорович |
| Гражданство | РФ |
| Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация | Доктор химических наук (02.00.03), Органическая химия |
| Ученое звание | профессор |
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева |
| Ведомственная принадлежность организации | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Полное наименование кафедры | Кафедра Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева |
| Почтовый индекс, адрес организации | 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр.1 |
| Веб-сайт | http://www.muctr.ru/ |
| Телефон | |

| | |
|--|---|
| Адрес электронной почты | arvchem@yandex.ru |
| Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций) | <ol style="list-style-type: none"> 1) Talalaev F.S., Frolova L.A., Bochkov A.Y., Babenko S.D., Gutsev L.G., Aldoshin S.M., Traven V.F., Troshin P.A. Efficient OFET-based optical memory and photodetectors using a novel BODIPY dye // <i>J. Mater. Chem. C.</i> – 2023. – V. 11. – № 2. – P. 742–749. DOI: 10.1039/D2TC04478A. 2) Traven V.F., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Ivanov I. V, Khudyakov D. V, Barachevsky V.A. 7-Dialkylamino-3-[1,5-diaryl(3-pyrazolinyl)]coumarins: two-photon absorption in solution and in polymer film // <i>Mendeleev Commun.</i> – 2021. – V. 31. – № 4. – P. 520–522. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.07.028. 3) Traven V.F., Cheptsov D.A., Svetlova J.I., Ivanov I. V, Cuerva C., Lodeiro C., Duarte F., Dunaev S.F., Chernyshev V. V. The role of the intermolecular $\pi \cdots \pi$ interactions in the luminescence behavior of novel coumarin-based pyrazoline materials // <i>Dyes Pigm.</i> – 2021. – V. 186. – P. 108942. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108942. 4) Traven V.F., Cheptsov D.A., Mamirgova Z.Z., Solovjova N.P., Martynenko V.M., Dolotov S.M., Krayushkin M.M., Ivanov I. V. Photolysis of 3-(1-acyl-5-aryl-3-pyrazolinyl)coumarins—Effective Fluorescence Decay // <i>Photochem. Photobiol.</i> – 2020. – V. 96. – № 4. – P. 798–804. DOI: 10.1111/php.13211. 5) Traven V.F., Cheptsov D.A. Sensory effects of fluorescent organic dyes // <i>Russ. Chem. Rev.</i> – 2020. – V. 89. – № 7. – P. 713. DOI: 10.1070/RCR4909. 6) Barachevsky V.A., Valova T.M., Venidiktova O. V, Melekhina V.G., Mityanov V.S., Traven V.F., Cheptsov D.A., Krayushkin M.M. |

| | |
|--|--|
| | <p>Photochemical study of electrocyclization of 4-aryl-5-hetarylimidazolones for information optical recording // <i>Mendeleev Commun.</i> – 2020. – V. 30. – № 3. – P. 328–331. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.023.</p> <p>7) Traven V.F., Cheptsov D.A., Solovjeva N.P., Ivanov I. V, Kalmykov K.B., Chernyshev V. Steric structure of 3-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)coumarins // <i>J. Mol. Struct.</i> – 2020. – V. 1207. – P. 127765. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.127765.</p> <p>8) Obrezkov F.A., Ramezankhani V., Zhidkov I., Traven V.F., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. High-Energy and High-Power-Density Potassium Ion Batteries Using Dihydrophenazine-Based Polymer as Active Cathode Material // <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> – 2019. – V. 10. – № 18. – P. 5440–5445. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.9b02039.</p> <p>9) Obrezkov F.A., Shestakov A.F., Traven V.F., Stevenson K.J., Troshin P.A. An ultrafast charging polyphenylamine-based cathode material for high rate lithium, sodium and potassium batteries // <i>J. Mater. Chem. A.</i> – 2019. – V. 7. – № 18. – P. 11430–11437. DOI: 10.1039/C8TA11572A.</p> <p>10) Traven V.F., Ivanov I. V, Dolotov S.M., Semakin A.N., Cheptsov D.A., Mamirgova Z.Z. Efficient Photooxidation of Aryl(hetaryl)pyrazolines by Benzoquinone // <i>Photochem. Photobiol.</i> – 2019. – V. 95. – № 4. – P. 924–930. DOI: 10.1111/php.13082.</p> |
| <p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p> | <p>Не являюсь</p> |
| <p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает</p> | <p>Не являюсь</p> |

| | |
|--|------------|
| соискатель ученой степени, его научный руководитель? | |
| Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите? | Не являюсь |
| Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования? | Не являюсь |

ПОДПИСЬ

Травень Валерия Федоровича

Подпись Травень Валерия Федоровича заверяю,
ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева
профессор



Макаров / Н.А. Макаров

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

**по диссертационной работе Платонова Дмитрия Николаевича
«Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе
электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов:
синтез, свойства и химические превращения»,**

**представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Актуальность и цели диссертационного исследования

Разработка методов генерации, установление особенностей строения, оценка перспектив применения нестабильных реакционноспособных интермедиатов в препаративном синтезе, безусловно, является актуальным направлением в развитии современной органической химии. В качестве объектов исследования в диссертационной работе Платонова Дмитрия Николаевича изучены электронодефицитные циклогептатриены и генерируемые из них анионы. В представленной работе были поставлены задачи создания новых схем синтеза целевых структур, изучения их строения и специфики реакционной способности. Сформулированное направление работы является оригинальным и, как показывает литературный обзор диссертации, не имеет аналогов в мировой науке.

Структура, объем и апробация работы.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания полученных результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и списка цитируемых литературных источников (179 наименований). Работа изложена на 240 страницах, содержит 47 рисунков, 138 схем и 18 таблиц.

Наиболее значимые научные результаты

1. Предложены и реализованы две эффективные схемы синтеза циклогептатриенов, содержащих электроноакцепторные метоксикарбонильные группы. Эти схемы основаны на каскадной сборке семичленного цикла, позволяющей ввести 6 или 7 электроноакцепторных заместителей, и на реакции (3+4)-циклоприсоединения циклопропенов к 2,5-бис(метоксикарбонил)циклопентадиенам. Успехом на этом этапе считаю фиксацию методом ЯМР образования винилпиридинийбромидов, играющего ключевую – а именно каталитическую – роль в каскадной сборке семичленного цикла по типу (1+2+2+2).
2. Систематически изучены реакции циклогептатриенил-аниона с самыми различными электрофилами – алкилирующими реагентами, галогенами, гетероциклическими ароматическими катионами. В ходе изучения автор обнаружил целый фейерверк многостадийных процессов, которые после образования ковалентной связи С–С и построения норкарадиеновой структуры сопровождаются различными

внутримолекулярными циклизациями. Хочу здесь отметить реакцию между ГМЦГ-К и тетрафторборатом тропилий-катиона. Автор очень внимательно изучил ее возможные интермедиаты и предложил вполне обоснованную схему формирования конечной пентациклической структуры. Более того, с полученным пентациклом проведена серия реакций циклоприсоединения и электроциклизации.

3. Особого внимания заслуживают результаты диссертанта, полученные при изучении реакции азосочетания циклогептатриенил-аниона с солями диазония, продуктами которой найдены 3а,7а-дигидроиндазолы. Последние, в свою очередь, оказались перспективными генераторами нитрилиминов, содержащих при атоме углерода метоксикарбонильный фрагмент. Этот результат, безусловно, интересен, поскольку нитрилимины относятся к классу высокореакционноспособных 1,3-диполей и с успехом применяются в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения.
4. Не менее интересными оказались результаты 1,3-диполярного циклоприсоединения сульфонилазидов и карбонилазидов к двойным связям анионной формы ГМЦГ. Последующей серией перегруппировок образуются \square -аминовинилциклопентадиенильные анионы, которые азосочетанием с солями арилдиазония превращены в гидразоны аминovinилциклопентадиенов - группу соединений, имеющих интенсивное поглощение в видимой области.
5. Реакцией гептаметилового эфира циклогептатриенгептакарбоновой кислоты с первичными аминами, анилинами и гидразидами карбоновых кислот в различных основных средах автор разработал новый подход к синтезу полифункциональных конденсированных гетероциклических соединений, содержащих дигидроизохинолин-1-оновый фрагмент. Получен ряд изохинолонов, оказавшихся рН-чувствительными флуоресцентными красителями.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Это обусловлено применением современных физико-химических методов анализа для определения структуры и чистоты полученных соединений - ИК и ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), электронной спектроскопии поглощения и испускания. Отдельно следует отметить систематическое применение рентгеноструктурного анализа для изучения путей каскадных превращений циклогептатриенил-аниона с различными реагентами.

Замечания по работе.

Серьезные замечания по существу работы отсутствуют. Можно отметить ряд неудачных формулировок и высказать мнение о некоторых результатах.

1. По тексту работы (и в диссертации, и в автореферате) много неудачных выражений. Привожу некоторые примеры.
 - На стр. 26 (автореферат) и на стр. 79 (диссертация) автор сообщает, что «сигналы в спектре ЯМР обужаются (???)».
 - На стр. 74 продукты частичного восстановления автор называет продуктами «моновосстановления».

- Реакцию диазотирования анилинов нитритом натрия в присутствии соляной кислоты автор почему-то называет то нитрозилированием (автореферат – стр. 23), то нитрозированием (диссертация, стр. 93).
 - Галогено-производные автор называет гало-производными (раздел 3.2.3).
 - Путаница с номерами соединений: номера 66 и 67 (в автореферате) и номера 103 и 104 (в тексте диссертации) отнесен к 4 соединениям, в результате чего енамины названы азидами и карбонилазидами.
 - На стр. 69 диссертации выражение: «Это позволило установить линейную зависимость свободной энергии между значениями pK_a и логарифмами констант скорости, чтобы получить дополнительные значения pK_a » представляется не вполне адекватным. В автореферате речь идет о «линейной зависимости между значениями pK_a и логарифмами констант скорости», что вполне адекватно.
 - На стр. 70 диссертации автор обсуждает величины сродства к электрону ряда синтезированных циклогептатриенов; частицы, образующиеся при захвате электрона нейтральными молекулами, при этом автор называет молекулярными отрицательными ионами. Правильнее их называть анион-радикалами.
 - Обсуждая методы измерения величины сродства к электрону молекул в газовой фазе (стр. 70), автор называет и фотоэлектронную спектроскопию; фотоэлектронная спектроскопия не является методом измерения сродства молекулы к электрону - она оценивает способность молекулы отщеплять электрон при облучении.
2. В ходе синтеза электронодефицитных циклогептатриенов попытки синтеза циано-гептатриенов, к сожалению, не получили развития. Вместе с тем, это направление кажется весьма перспективным для целей систематического исследования циклогептатриенил-анионов, учитывая тот факт, что введение даже одной циано-группы резко повышает СН-кислотность ЦГТ. Весьма возможно, что гепта(циано)циклогептатриенил-анион окажется плоским. Такое предположение очень легко можно проверить квантово-химическим расчетом.
 3. При обсуждении данных рентгеноструктурного анализа ГМЦГ-К автор обращает внимание только на цикл и не дает никаких комментариев о состоянии сложноэфирных групп. Интересно было бы сравнить состояние этих групп в структурах, например, ГМЦГ-К и 39. Также в разделе «Синтезы на основе ГМЦГ» автор сообщает об особенностях реакционной способности только циклического фрагмента. Интересно было бы оценить, как изменилась реакционная способность семи метоксикарбонильных групп после того, как они оттянули на себя электроны из кольца.
 4. Для измерения кислотности производных ЦГТ автор применил спектрофотометрическое титрование в ДМСО. Неясно, пересчитаны ли измеренные значения pK_a к универсальному растворителю (вода)? Действительно ли, что ЦГТ с электроноакцепторными заместителями (pK_a около 8) - значительно более сильные кислоты, чем циклопентадиен (pK_a 16)?
 5. На стр. 94 автор отмечает: «Успешное образование дигидроиндазолов свидетельствует о высокой скорости начальной реакции азосочетания, превышающей скорость гидролиза циклогептатриенила калия, являющегося солью СН-кислоты». Если кислотность исходного ГМЦГТ, как установил автор, на несколько порядков выше кислотности воды, высокая скорость реакции азосочетания не имеет значения. Анион ГМЦГТ в воде должен быть устойчив.

6. На стр. 121-122 автор отмечает факт преобладания азоформы (по сравнению с гидразонной формой) продукта азосочетания аминovinил-циклопентадиенида с солями арендиазония («рентгеновские данные выявили короткую длину связи NN в гидразонциклопентадиенах, которая находится в области двойных связей NN в азосоединениях, а не одинарной связи в гидразонах»), а на стр. 122 сообщает, что «добавление триэтиламина показывает большую прочность водородной связи между NH и атомом кислорода сложноэфирной группы», что имеет место в гидразонной форме. Остается неясным, в какой форме находится продукт азосочетания.
7. Во Введении автор заявляет: «Ароматические соединения занимают большое место как в теории, так и в практике органической химии. Гораздо меньше известно о структурах, имеющих антиароматический характер. При этом они, как правило, имеют сильно отличающиеся от своих ароматических аналогов свойства и повышенную реакционную способность». На стр. 6 автореферата, характеризуя основное содержание работы, автор утверждает, что «проведенные исследования носят концептуальный характер, поскольку вносят определенный вклад в развитие теории антиароматичности». В настоящее время теории антиароматичности в органической химии нет. Имеется общепризнанная теория ароматичности Хюккеля, которая включает понятие антиароматичности как составную часть. Полученные автором результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что анион гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена является неплоским. Именно поэтому он стабилен в нормальных условиях. В рамках теории ароматичности Хюккеля неплоские полиены и соответствующие ионы не могут рассматриваться в терминах антиароматичности – ароматичности. В рамках теории ароматичности Хюккеля их следует называть «неароматическими ионами».
8. Оппонент вовсе не исключает право диссертанта а) или развивать существующую теорию ароматичности Хюккеля (пока все приведенные в диссертации данные прекрасно согласуются с этой теорией) или б) создавать новую теорию антиароматичности. Никаких контуров такой новой теории в диссертации не просматривается. Автор лишь упоминает несколько раз о каких-то новых (еще неопубликованных) данных в пользу этой теории, но не приводит их. Если диссертант на самом деле ставит перед собой цель создания новой теории, то определенным недостатком работы считаю полное игнорирование автором квантово-химических расчетов. Поиск структур, перспективных для изучения, и обсуждение вопросов теории ароматичности при наличии таких расчетов были бы более конструктивными.

Заключение

Высказанные замечания относятся лишь к обсуждению результатов работы и ни в коей мере не ставят под сомнение собственно результаты – обнаруженные и изученные новые реакции, строение вновь синтезированных соединений. В ходе глубокого и содержательного исследования автор разработал оригинальные методы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, генерации на их основе нестабильных высокорекционноспособных анионов, получил значительное число карбо- и гетероциклических соединений необычного строения, а также веществ, имеющих перспективы практического применения.

Представленная работа по актуальности проведенного исследования, его объему, новизне, научной и практической значимости, достоверности выводов и полученным результатам соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор Платонов Дмитрий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Оппонент



Травень Валерий Федорович

Заслуженный деятель науки РФ

ученая степень: доктор химических наук по специальности 02.00.03. Органическая химия,


ученое звание: профессор

должность: заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: valerii.traven@gmail.com, тел.: +7 (499) 978-94-07.

Я согласен на обработку моих персональных данных



15.01.2025г.

Подпись Травеня Валерия Федоровича заверяю,
ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева
доктор технических наук.



Н.А. Макаров