



Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**Институт элементоорганических
соединений
им. А.Н.Несмейнова
Российской академии наук**

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: +7(499) 135-61-66 Факс: +7(499) 135-50-85

e-mail: larina@ineos.ac.ru http://www.ineos.ac.ru

ОКПО 02698683 ОГРН 1027739900264 ИНН 7736026603 КПП 773601001

на № 27.09.22 от № 1211-2115/238

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
органической химии
им.Н.Д.Зелинского Российской
академии наук, председателю
Диссертационного совета 24.1.092.01
Егорову Михаилу Петровичу

Я, Трифонов Александр Анатольевич, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова РАН, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Вараксина Михаила Викторовича «Стратегия прямой C(sp²)–H функционализации в конструировании перспективных азагетероциклических систем ароматической и неароматической природы», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия в Диссертационный совет 24.1.092.01 при ФГБУН Институт органической химииим. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор хим. наук, член-корреспондент РАН,
директор ФГБУН Института элементо-
органических соединений
им. А.Н. Несмейнова РАН



А.А. Трифонов
27.09.2022

Подпись А.А. Трифонова заверяю:
Ученый секретарь ИНЭОС РАН

Е.Н.Гулакова

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе **Вараксина Михаила Викторовича**
«Стратегия прямой C(sp²)–Н функционализации в конструировании
перспективных азагетероциклических систем ароматической и неароматической
природы», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по
 специальности 1.4.3. – Органическая химия в Диссертационный совет 24.1.092.01 при
 ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Фамилия, имя, отчество оппонента	Трифонов Александр Анатольевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.08 – Химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Год защиты диссертации	16.01.2004
Ученое звание	Ученого звания не имею
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмейнова Российской академии наук
Занимаемая должность	Директор института
Почтовый индекс, адрес	119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Телефон	+7 (499) 135-61-66
Адрес электронной почты	trif@iomc.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Trifonov A.A. Benzoimidazole-Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Homogeneous Catalysts for the Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane /L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani // Chem.Cat.Chem.- 2019/ - Vol.11. – P. 495-510.</p> <p>2. Trifonov A.A. Dysprosium Single-Molecule Magnets with Bulky Schiff-base Ligands: Modification of the Slow Relaxation of the Magnetization by Substituent Change /J. Long, I. V. Basalov, N. V. Forosenko, K. A. Lyssenko, E. Mamontova, A. V. Cherkasov, M. Damjanović, L. F. Chibotaru, Y. Guari, J. Larionova, A. A. Trifonov// Chem. Eur. J.- 2019- Vol.25- P. 474-478.</p> <p>3. Trifonov A.A. Ca(II), Yb(II) and Sm(II)</p>

bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands – Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH₃. /I. V. Lapshin, I. V. Basalov, K. A. Lyssenko, A. V. Cherkasov, **A. A. Trifonov**// Chem. Eur. J.- 2019.- Vol. 25. –P.459-463

4. **Trifonov A.A.** Single-molecule magnet behaviour in a Dy(III) pentagonal bipyramidal complex with a quasi linear Cl-Dy-Cl sequence /J. Long, A. N. Selikhov, E. Mamontova, K. A. Lyssenko, Y. Guari, J. Larionova, **A. A. Trifonov**// DaltonTrans. - 2019.- Vol. 48. – P. 35-39

5. **Трифонов А.А.** Дигалогенидные комплексы неодима {2-[Ph₂P(O)]C₆H₄NC(tBu)N(2,6-Me₂C₆H₃)}NdHal₂(THF)₂ (Hal=I,Cl) с тридентатным амидинатным лигандом: синтез, строение, каталитическая активность в полимеризации изопрена/ А. О. Толпыгин, О. А. Линникова, Т. А. Ковылина, А. В. Черкасов, Г. К. Фукин, **А. А. Трифонов**// Изв. АН., сер. хим.- 2019.- Vol.- P. 32-39

6. **Trifonov A.A** Sandwich and Half-Sandwich Ln(II) (Ln = Sm, Yb) Complexes with Bulky Fluorenyl Ligands. Competitive Abstraction of H or SiMe₃ from 2,7-*t*Bu₂-9-SiMe₃-Fluorene by an Amido Anion/A. N. Selikhov, I. V. Lapshin, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, **A. A. Trifonov**// Organometallics.- 2021.- Vol. 40.- P. 3042-3049

7. **Трифонов А.А.** Синтез и строение 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридинилметил)-1Н имидазолия хлорида и 1,1'-бис(2-пиридинилметил)-2,2'-бис(4,5-диметилимидазола)/ И. В. Лапшин, А. В. Черкасов, **А. А. Трифонов**// Изв. АН, Сер. Хим.- 2021.- Vol.70.- P. 1957–1963

8. **Трифонов А.А.** Особенности протекания реакций дифенилметанидов щелочных металлов [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-C₆H₂)₂CH]M (M = Li, K) cLnCl₃. Синтез и строение комплекса [(3,5-*t*Bu₂-2-MeO-

$C_6H_2)_2CH]_2ScCl$ /Д. О. Христолюбов, Д. М. Любов, А. В. Черкасов, Г. К. Фукин, **А. А. Трифонов**// Изв. АН. Сер. хим.- 2021.- Vol. 70- P. 2110–2118

9. **Трифонов А.А.** Синтез и строение 2,2'-бис(2-(диметиламино)-5-метилфенил)ацетатных комплексов Dy(III)/Д. О. Христолюбов, Д. М. Любов, Т. В. Махрова, А. В. Черкасов, Г. К. Фукин, **А. А. Трифонов** // Изв. АН, Сер. Хим.- 2021. Vol. 70.- P. 818–829

10. **Trifonov A.A.** Tuning the coordination sphere of octahedral Dy(iii) complexes with silanolate/stannanolate ligands: synthesis, structures and slow relaxation of the magnetization/ J. Long, A. O. Tolpygin, A. V. Cherkasov, Yu. V. Nelyubina, Y. Guari, J. Larionova, **A. A. Trifonov**// Cryst Eng Comm.- 2021.- Vol. 23.- P. 8351-8359

11. **Trifonov A.A.** 2-Imino-2,3-dihydrobenzoxazole - a useful platform for designing rare- and alkaline earth complexes with variable di- and trianionic O,N,N, ligands/ I. V. Basalov, A. A. Kissel, E. N. Nikolaevskaya, N. O. Druzhkov, A. V. Cherkasov, J. Long, J. Larionova, G. K. Fukin, **A. A. Trifonov**// Dalton Trans.- 2022. Vol. 51.- P. 1995-2004

Официальный оппонент

доктор хим. наук, член-корреспондент РАН,

директор ФГБУН Института элементо-
органических соединений

им. А.Н. Несмиянова РАН

Подпись А.А. Трифонова заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

А.А. Трифонов

27.09.2022

Е.Н.Гулакова



ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Вараксина Михаила Викторовича «Стратегия прямой C(sp²)–H функционализации в конструировании перспективных азагетероциклических систем ароматической и неароматической природы», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа М.В. Вараксина выполнена на Кафедре органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и посвящена разработке некатализируемых соединениями переходных металлов новых эффективных подходов к образованию связей С-С и С-N, основанных на функционализации C(sp²)–H связи и предназначенных для синтеза би- и полифункциональных азагетероциклических систем ароматической и неароматической природы. Диссертация является продолжением работ по нуклеофильному ароматическому замещению водорода (S_NH) - методологии прямой функционализации связи С-Н в π-дефицитных ароматических и гетероароматических соединениях под действием различных С- и гетероатом-центрированных нуклеофильных реагентов, успешно проводимых в УрФУ с 1976 г и ставших одним из «брэндов» этого университета.

Разработка эффективных методологий функционализации С-Н связи, открывающих новые возможности для структурных модификаций органических гетероциклов, создающих способы контроля селективности процессов, позволяющих внедрение «безгалогенидных» экологически более приемлемых технологий, повышающих степень атомной и стадийной экономичности процессов, определяют **актуальность** темы диссертации. Диссертационная работа М.В. Вараксина имеет ярко выраженный междисциплинарный характер, она направлена на решение ряда важных взаимосвязанных задач синтетической органической, металлогорганической и координационной химии, а также задач создания новых светоизлучающих, электрокatalитических и магнитных органических и металлокомплексных материалов, материалов для молекулярной электроники, новых флуоресцентных хемосенсоров на ионы металлов, флуориметрических хемосенсоров для обнаружения аналитов из группы нитроароматических соединений, флуоресцентных зондов для определения pH в биологических средах, экстрагентов для

катионов металлов, физиологически активных веществ, средств для флуоресцентной визуализации клеток, водорастворимых агентов для борнейтронзахватной терапии онкологических заболеваний, что делает несомненной её **практическую значимость**. **Новизна** работы заключается в исследовании реакционной способности триазинов с различным расположением гетероатомов и азин-N-оксидов и пяти- и шестичленных циклических альдонитронов, содержащих свободную для нуклеофильной функционализации C(sp²)–H связь, разработке синтетических подходов, позволяющих трансформацию связи C(sp²)–H исходного азагетероциклического субстрата в связь C(sp²)–R. В ходе выполнения работы автором создано **новое научное направление** – прямая функционализация C(sp²)–H связи неароматических азагетероциклических систем.

Диссертация М.В. Вараксина имеет классическую структуру и содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, а также список цитируемой литературы. Во введении автором четко и убедительно сформулированы актуальность, значимость и научная новизна задач, поставленных в диссертации. В литературном обзоре полно представлены и проанализированы имеющиеся на сегодняшний день литературные данные по методологии прямой функционализации C(sp²)–H связи в азометиновых системах.

Глава II посвящена обсуждению результатов, полученных автором в ходе выполнения диссертации. Диссидентом были предложены методы S_N^H функционализации азинов, азин-N-оксидов, циклических динитронов, основанные на их реакциях с литийпроизводным 1*H*-имидаол-3-оксид-1-оксила, и созданы строительные блоки для конструирования ценных органических магнетиков и гетероспиновых металлокомплексов на их основе. Исследованы реакции азинов и азин-N-оксидов с мезо-литиированными тетраметоксикаликсаренами, легшие в основу метода получения азинил-модифицированных макроциклических молекуллярных систем. Разработан метод B_F3-промотированного окислительного нуклеофильного замещения водорода (S_N^HAO) в 1,3,7-триазапирене под действием 2-тиениллития. Разработаны методы C–H/C–Li сочетания ароматических азагетероциклических субстратов с пентафторфениллитием, которые в комбинации с реакциями аза-Дильса-Альдера позволили получить ранее недоступные полифторарилизованные производные 1,2,4-триазина, 2,2'-бипиридина и пиридо[1,2-*a*]индола. Получен ряд перспективных фторированных флуорофоров с ценными

фотофизическими свойствами. Разработаны синтетические подходы, позволяющие вводить в азины, азин-N-оксиды, альдонитроны карборанильные фрагменты. Реализован метод двойной функционализации 1-метил-пиразин-2(*H*)-онов, включающий их постадийное взаимодействие с магнийорганическими реагентами и электрофилами. Разработан метод получения модифицированных индольными и пиррольными фрагментами производных 2*H*-имидазола. Осуществлены реакции сочетания 2*H*-имидазол-1-оксидов с фенолами, позволившие получить бифункциональные системы с выраженной антиоксидантной/антирадикальной активностью. Разработан метод кросс-дегидрогенативных C–H/C–H и C–H/C–N сочетаний неароматических гетероциклических N-оксидов с π -избыточными азагетероциклами.

В целом, автором проделана огромная по объему и очень трудоемкая в экспериментальном отношении синтетическая работа. Разработанные методы и подходы отличает высокая степень оригинальности и новизны, они носят общий характер и могут быть применены к широкому ряду азагетероциклических субстратов разнообразной архитектуры. К чести докторанта следует признать, что он успешно справился со всеми экспериментальными трудностями: разобрался в многообразии продуктов реакций, все они были выделены из реакционной смеси и полностью идентифицированы, а для целого ряда был проведен рентгеноструктурный анализ. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне. Для идентификации полученных комплексов автором широко использованы современные физические методы, в частности, рентгеноструктурный анализ, мультиядерная ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

Работа не имеет существенных недостатков. Однако, при её прочтении возникает ряд вопросов и замечаний. Так, на стр. 76. приводятся результаты исследований магнетохимических свойств соединений **4a** и **5a** в интервале T 2-300 K. При этом отсутствует сравнение их поведения с другими типами нитроксильных радикалов. Остаётся неясным, наблюдалось ли специфическое влияние введения азинового фрагмента на реализацию ферро- или антиферромагнитных взаимодействий в полученных соединениях. На стр. 86-89 (и далее по всему тексту диссертации) приводится описание реакции комплексообразования **8d,c,g,f** с Cu(hfac)₂. При этом схемы реакций везде отсутствуют. Для образующихся металлокомплексов приводятся только ORTEP рисунки, но отсутствуют схематические изображения металлокомплексов, что осложняет понимание материала. На

стр. 94. при описании реакции *мезо*-литиированных каликсаренов **25a,b-Li** с 1,3,7-триазапиреном, содержащим два фрагмента C=N (иминный и амидинатный), не обсуждается вопрос селективности присоединения по двум потенциальным реакционным сайтам. Не отмечается, наблюдалось ли образование продуктов присоединения по N-C=N фрагменту. На стр. 95-97 при обсуждении комплексообразования каликсарен-замещённого триазапирена с катионами различных металлов и эмиссионных спектров образующихся соединений следовало бы привести схему реакции, т.к. в дитопном лиганде координация иона может идти как по гидроксильным группам, так и по атомам азота. Кроме того, использование термина «хелатирование», имеющего строго определённое значение, в данном контексте является неудачным, так как тип координации и дентатность лиганда остаются неизвестными. С целью уточнения предпочтительного сайта координации имело бы смысл исследовать ИК-спектры образующихся металлокомплексов. Там же среди большого числа исследованных металлов отмечается селективность полученных каликсарензамещённых триазапиренов **28** по отношению к катионам Al³⁺, Fe³⁺. Не обсуждаются причины наблюдаемой селективности, а также корреляция эффективности комплексообразования с ионным радиусом металла. В схеме 10, описывающей присоединение *мезо*-литиированного каликсарена к N-оксидам моно- и диазинов в исходных соединениях **6** у атома углерода в *o*-положении к N указан заместитель H, тогда как в продукте R. Опечатка? Если нет, в результате какого превращения возникает R? Там же, в реакции **25a-Li** с азин-N-оксидом на второй стадии имеет место элиминирование кислородсодержащего фрагмента вместе с протоном при sp³-гибридизованном атоме углерода азагетероцикла с образованием ароматизированных S_N^H продуктов **27**. Использование AcCl на стадии ароматизации позволяет получить продукты реакции с выходами 44-74 %. Из сказанного остаётся не ясным, идёт ли ароматизация самопроизвольно в отсутствии AcCl? Или в его присутствии повышается выход реакции? На стр. 100 при описании комплексообразования каликсарена **31**, содержащего бипиридильный фрагмент, с катионами Zn²⁺ и Cd²⁺ отмечается тушение эмиссии. Однако, ни схемы реакции, ни обсуждения причин наблюдаемого эффекта не приводится. В ряде случаев в подписях к рисункам спектров испускания не приведены длины волн возбуждения. На стр. 103: «BF₃-катализируемой реакции C-H/C-Li сочетания 1,3,7-триазапирена **1d** с 2-тиениллитием **34-Li**». В данной реакции BF₃ не является

катализатором, т.к. берётся в количестве, эквимольном по отношению к 1,3,7-триазапирену. В данном контексте было бы правильнее употребить термин « BF_3 -промотируемая реакция». При анализе строения комплекса меди (II) $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{244jMeOH}]$ используется термин «центросимметричный ион Cu^{2+} ». Неудачное выражение. Можно говорить о центросимметричном координационном окружении иона металла, но не о центросимметричном ионе. Кроме того, в соединении $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{244jMeOH}]$ координационное окружение иона Cu^{2+} явно нецентросимметрично. На стр. 124, в подписи к схеме 21 «Синтез 2Н-имиазол-1-оксидов **59** и **60** с пентафторфениллитием по схеме «Присоединение – Отщепление» ($\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}\text{AE}$) или по схеме «Присоединение – Окисление» ($\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}\text{AO}$)», по-видимому, ошибка. Имиазол-1-оксидом являются только соединения **60**. На стр. 159 в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения винилацетилензамещенного карборана **75** с фенилазидами продукты реакций **77a-e** образуются в виде (*E*)-изомеров, тогда как соединения **77f-h**, отличающиеся лишь природой заместителя в *пара*-положении фенильного кольца, имеют (*Z*)-конфигурацию. Есть ли какие-то объяснения подобной стереоселективности этих реакций? На стр. 166. Написано: «реакция приводит к образованию металлокомплексов двух типов: моноядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{271j}]$ и центросимметричного биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{271jTFA}]$ кластеров». Соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{271j}]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})\mathbf{271jTFA}]$ кластерами не являются. При обсуждении реакции, изображённой на схеме 30, не отмечается, наблюдалось ли образования продуктов присоединения карбониллития по карбонильной группе **79-C(O)R**. В выводе 3 вместо «Разработана синтетическая стратегия BF_3 -катализируемого окислительного» было бы корректнее написать: « BF_3 -промотируемого». В автореферате схемы не пронумерованы, что осложняет работу с ним.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, выводы диссертации обоснованы. Автореферат полно отражает основное содержание работы.

По материалам диссертации опубликовано 32 статьи в отечественных и международных журналах, 5 обзоров, а также 2 патента. Все они полно отражают основное содержание диссертации. Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, что нашло отражение в 31 тезисе докладов. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет (г. Москва), Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем 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 её автор Вараксин Михаил Викторович заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмиянова РАН

Трифонов Александр Анатольевич

9 декабря 2022 г.

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Тел.: 8 905 191 3341; e-mail: trif@iomc.ras.ru

Я согласен на обработку моих **личесональных данных**.

Подпись Трифонова А.А. удостоверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.

