

ОТЗЫВ

Научного руководителя на работу Цзяо Ли

Диссертационная работа «Синтез и свойства производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах» была выполнена Цзяо Ли в лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций (ЛИНИРР) Новосибирского института органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН во время обучения в аспирантуре ФЕН НГУ в период 2020-2025 гг.

Целью ее работы являлась разработка методов направленного синтеза фторированных производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола и выявление факторов определяющих направления превращений.

Универсальными предшественниками названных азаетероциклических соединений служат 1,2-фенилендиамины. Цзяо Ли проделала большой объем экспериментальной работы по получению известных фторированных 1,2-фенилендиаминов из коммерчески доступных фторированных анилинов и нитробензолов с использованием всего арсенала известный методик получения интересующих нас соединений, в ряде случаев, не применяемых к конкретно нашим структурам.

При действии треххлористого железа на фторированные 1,2-фенилендиамины в разбавленной соляной кислоте ею синтезирован ряд целевых фторированных 2,3-диаминофеназинов. Из диаминов, имеющих атом фтора в положении 3, получила с высокими суммарными выходами изомерные 2,3-диаминофеназины, содержащие атом фтора в кольце, несущем аминогруппы. Соотношение изомеров зависит от количества и положения атомов фтора в исходном диамине, что согласуется с квантовохимическими расчетами. На основе литературных данных планировалось получение несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов двумя способами. В первом - синтез бензимидазол-2-метанолов, их окисление до альдегидов и взаимодействие с незамещенным 1,2-фенилендиамином. Во втором - окисление нефторированного бензимидазол-2-метанола, до кислоты и ее взаимодействие со фторированными диаминами. Кипячением фторированных 1,2-фенилендиаминов с гликолевой кислотой в соляной кислоте получен ряд фторированных бензимидазол-2-ил метанолов. Однако их окисление не привело к ожидаемым карбальдегидам. Взаимодействием бензимидазол-2-карбоновой кислоты со фторированными 1,2-фенилендиаминами в полифосфорной кислоте при повышенных температурах синтезирован ряд несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов. Образование 2,2'-бибензимидазолов конкурирует с образованием фторированных 2,3-диаминофеназинов и сопровождается гидродефторированием, приводящим к менее фторированным аналогам. Квантово-химические расчеты распада связи C-F в положении 4 анион-радикалов фторированных 1,2-фенилендиаминов, содержащие атомы фтора в положениях 4 и 5 одновременно, при оптимизации их геометрии с молекулами полифосфорной кислоты, указывают на диссоциативный захват электрона. Селективность гидродефторирования наблюдаемая в химических экспериментах согласуется с квантовохимическими расчетами. Предложен механизм образования фторированных 2,3-диаминофеназинов в полифосфорной кислоте с участием анион-радикалов исходных диаминов. Обнаружено, что взаимодействие 2,3-диаминофеназина с гликолевой кислотой или с параформом в полифосфорной кислоте приводит к 1*H*-имидазо[4,5-*b*]феназину и его метилпроизводным. Предложен механизм образования указанных соединений.

Таким образом, в ходе работы синтезированы три исчерпывающих ряда фторированных гетероароматических соединений, что может быть полезно для исследователей в различных областях химии.

По результатам проведенных Цзяо Ли исследований опубликованы три работы в зарубежных журналах (*Crystals* 2020, 10, 786; *New J. Chem.*, 2023, 47, 19556–19568 и *J. F.*

Chem., 2025, 281, 110388). Результаты работы представлены на шести международных и отечественных конференциях.

В ходе выполнения работы Цзяо Ли умело использовала приобретенные экспериментальные навыки, современные физические методы установления строения органических соединений, что позволило ей решить поставленные задачи на высоком профессиональном уровне. При этом Цзяо продемонстрировала хорошее владение русским языком, высокое трудолюбие, инициативность на всех этапах работы. Цзяо всегда спокойна и уравновешена, что характеризует ее как человека способного работать в команде и поддерживать дружественные отношения в рабочем коллективе, способствующие комфортной работе рядом с ней.

Таким образом, на сегодняшний день Цзяо Ли является ответственным и высококвалифицированным специалистом способным самостоятельно решать поставленные задачи, в том числе анализировать литературную информацию, планировать пути достижения поставленных целей, интерпретировать результаты и представлять их в печатном виде. Она успешно осваивает новые методы современной органической химии.

Её работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, полностью отвечает требованиям пп. 9 -14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842), представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, удовлетворяет требованиям ВАК и соответствует паспорту специальности 1.4.3. органическая химия, а сама Цзяо Ли заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Научный руководитель

кандидат химических наук,

доцент специальность 02.00.03 – органическая химия,

Старший научный сотрудник

Лаборатории изучения нуклеофильных

и ион-радикальных реакций ФГБУН

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук,

Селиванова Галина Аркадьевна

03. марта 2025

Подпись к.х.н., доцента Г.А. Селивановой заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН

Кандидат химических наук

Бредихин Роман Андреевич

« *03* » марта 2025 г.



[Handwritten signature]