

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.192.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

20 июня 2025 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

Ли Цзяю на тему «Синтез и свойства производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент, Селиванова Галина Аркадьевна.

Официальные оппоненты:

Бургарт Янина Валерьевна, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург.

Приходько Сергей Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела тонкого органического синтеза института катализа СО РАН, г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «ИрИХ СО РАН», Федеральный исследовательский центр, г. Иркутск.

На заседании присутствовали 22 члена диссертационного совета из 26, в том числе:

1. Волчо Константин Петрович	д.х.н., председатель	1.4.16.
2. Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., зам. председателя	1.4.3.
3. Патрушев Сергей Сергеевич	к.х.н., ученый секретарь	1.4.16.
4. Артемьев Александр Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.4.
5. Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н. Член совета	1.4.3.
6. Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., Член совета	1.4.4.
7. Гатилов Юрий Васильевич	д.х.н., Член совета	1.4.4.
8. Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3.
9. Казанцев Максим Сергеевич	д.х.н., Член совета	1.4.4.
10. Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., Член совета	1.4.3.
11. Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., Член совета	1.4.3.
12. Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Член совета	1.4.16.
13. Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., Член совета	1.4.3.
14. Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., Член совета	1.4.3.
15. Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., Член совета	1.4.3.
16. Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., Член совета	1.4.16.
17. Ткачев Алексей Васильевич	д.х.н., Член совета	1.4.3.
18. Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., Член совета	1.4.3.
19. Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., Член совета	1.4.4.
20. Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., Член совета	1.4.16.
21. Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., Член совета	1.4.4.
22. Яровая Ольга Ивановна	д.х.н., Член совета	1.4.16.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Доброе утро, коллеги, приступаем к работе. Сегодня у нас в повестке дня три вопроса, две защиты на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности органической химии и прием к защите еще одной диссертации. В зале присутствуют 22 члена диссертационного совета, из них 10 - по рассматриваемой специальности. Соответственно, кворумом есть, и мы можем приступить к работе. И первый вопрос, защита диссертации на соискания ученой степени кандидата химической науки по специальности органической химии Ли Цзяяо. В зале присутствует один оппонент. Большое спасибо ей за то, что смогла приехать. Второй оппонент отсутствует по уважительной причине. Он не смог улететь из Волгограда из-за технических проблем. Но, тем не менее, у нас есть все необходимое, чтобы провести защиту. Он предоставил положительный отзыв, который будет зачитан. А сейчас слово предоставляется Сергею Сергеевичу.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич:

Здравствуйте, уважаемые коллеги. В диссертационном деле Ли Цзяяо имеется заявление, поданное 10 марта 2025 года, копия диплома об окончании магистратуры по специальности 40.04.01 - химия, справка о сдаче кандидатских экзаменов, список научных трудов, отзыв научного руководителя, кандидата химических наук, доцента, Селивановой Галины Аркадьевны, старшего научного сотрудника лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций НИОХ СО РАН, заключение организации нашего института. Отзыв ведущей организации предоставил Иркутский институт химии имени Фаворского. Имеется два отзыва официальных оппонентов: доктора химических наук, Бургарт Янины Валерьевны и кандидата химических наук, Приходько Сергея Александровича. Три положительных отзыва на автореферат и проект заключения диссовета. Диссертант можете начинать защиту.

Ли Цзяяо:

Добрый день. Тема моего доклада: Синтез и свойства производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах.

(Сл. 2) Их нефторированные аналоги широко используются в различных областях человеческой деятельности, в том числе, в медицинской химии и материаловедении. Введение атомов F в молекулу может заметно влиять на биологическую активность и

физико-химические свойства. Благодаря своей предельной электроотрицательности, фтор производит уникальные электронные эффекты. Разработка эффективных способов синтеза этих важных строительных блоков, содержащих атомы фтора, является актуальной задачей.

(Сл. 3) Универсальными предшественниками названных соединений служат *орто*-фенилендиамины, которые при действии окислительных систем дают 2,3-диаминофеназин. Наиболее продуктивно использование треххлористого железа.

(Сл. 4) Бензимидазол и его производные получают реакцией *орто*-фенилендиаминов с кислотами или альдегидами. Для получения 2,2'-бибензимидазола известно использование следующих кислот и карбонильных производных.

(Сл. 5) Целью нашей работы является разработка способов получения производных 2,3-диаминофеназинов и бензимидазола на основе фторированных *орто*-фенилендиаминов и изучение их свойств. В этой связи предстояло решить следующие задачи: Получение фторированных *орто*-фенилендиаминов. Синтез 2,3-диаминофеназинов. Синтез производных бензимидазола - фторированных (1*H*-бензо[d]имидазол-2-ил)метанолов, как предшественников несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов. А также изучение взаимодействия 2,3-диаминофеназина с гликолевой кислотой в ПФК.

(Сл. 6) Нарработку известных фторированных *орто*-фенилендиаминов 2-8 осуществляли из коммерчески доступных анилинов и нитробензолов с использованием всего арсенала известный методик.

(Сл. 7) Известный 2,3-диаминофеназин **9** получали в две стадии действием FeCl_3 на диамин **6** в соляной кислоте. В присутствии ацетона образуется 7,8-дифтор-2,2-диметил-2,3-дигидро-1*H*-имидазофеназин, который после расщепления имидазольного цикла дает соединение **9**. В отсутствие ацетона образуется побочный продукт. Диаминофеназины **10** и **11** получили электрохимическим окислением исходных диаминов **2** и **3**. Из диамина **2** образуется смесь изомерных диаминофеназинов, по мнению авторов, с преобладанием изомера **10a**, что отличается от наших данных.

(Сл. 8) Изменив литературное соотношение реагентов при действии FeCl_3 на диамины **1-8** в разбавленной соляной кислоте, получили часть диаминофеназинов в индивидуальном виде. Если диамин, содержат атом F в положении 3, получают изомерные диаминофеназины. В трех смесях преобладают структуры **b**, и только для диаминофеназина **14** преобладает структура **a**.

(Сл. 9) Структуры изомеров определены на основе корреляции ^1H - ^{15}N в двумерных спектрах. Протоны H^4 и H^9 изомера **10a** дают кросс-пики с разными атомами азота. Напротив, протоны H^4 и H^6 изомеров **10b** дают кросс-пики с одним и тем же атомом азота.

Образование диаминофеназина из *орто*-фенилендиаминa, включает стадии окисления (Сл. 10), первая из которых приводит к диимину **A**, который атакуется исходным диамином. В кислой среде диимин и диамин протонируются, давая катионы **B** и **C**, взаимодействие которых приводит к продуктам.

(Сл. 11) Квантово-химические расчеты методом функционала плотности, выполненные Андреевым Р.В., показали, что в трех случаях протонированные диамины, например, **2B'** с наибольшим зарядом атома азота группы 1 атакует наиболее устойчивый диимин **C''** по наиболее электронодефицитному положению и дает изомер **b**. Для диамина **4** наиболее устойчивым является диимин **C'**, и в этом случае преимущественно образуется изомер **14a**.

(Сл. 12) Электронные спектры всех диаминофеназинов однотипны. Но флуоресцируют они по-разному. Присутствие атомов F в кольце, несущем аминогруппы, снижает интенсивность излучения, но bathochromно смещает максимум флуоресценции. В отсутствие атома F - интенсивность флуоресценции аналогична интенсивности незамещенного аналога.

(Сл. 13.) Известно, что накопление атомов фтора зачастую повышает токсичности соединения, можно полагать, что при сохранении влияния остова, несимметрично фторированные соединения будут менее токсичными. Ранее монофтор-2,2'-бибензимидазол получали взаимодействием фторированного *орто*-фенилендиаминa **6** и 3-оксо-3,4-дигидроксихиноксалин-2-карбонитрила. Дифторсодержащий 2,2'-бибензимидазол - из незамещенного *орто*-фенилендиаминa. Мы рассматривали 2 варианта синтеза несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов. В первом случае - синтез фторированных (1*H*-бензо[d]имидазол-2-ил)метанолов, их окисление до альдегидов и взаимодействие с незамещенным диамином **1**. В другом - окисление нефторированного (1*H*-бензо[d]имидазол-2-ил)метанола, до кислоты и ее взаимодействие со фторированными диаминами.

(Сл. 14) Кипячением в течение 8 ч диаминов **1-8** с гликолевой кислотой **18** в концентрированной соляной кислоте получены фторированные (1*H*-бензо[d]имидазол-2-ил)метанолы. Однако окисление их не позволило получить соответствующие карбальдегиды.

(Сл. 15) В зависимости от условий синтеза и способов выделения 2,2'-бибензимидазола значительно различаются его выходы и характеристики. Выбрали следующий путь. Окислением незамещенного метанола **19** действием перманганата калия получили бензимидазол-2-карбоновую кислоту **27** и ее реакцией с фенилендиамином в полифосфорной кислоте при 180 °С в течение 3 ч синтезировали 2,2'-бибензимидазол **28**.

(Сл. 16) В аналогичных условиях получили фторированные 2,2'-бибензимидазолы **28-33** в индивидуальном виде. Соединения **33-35** являются основными продуктами реакции, какие еще соединения образуются скажем позднее.

(Сл. 17) Строение 2,2'-бибензимидазолов устанавливали с помощью ЯМР спектроскопии. Так, в протонном спектре соединения **30** наблюдали четыре сигнала фрагментов NH двух таутомеров, что в литературе ранее не сообщали.

(Сл. 18) Во фторном спектре этого соединения, содержащего один атом фтора, имеются 2 сигнала равной интенсивности, что соответствует соотношению таутомеров 1:1.

(Сл. 19) Вернемся к диаминам **6-8**, содержащим атомы фтора одновременно в положениях 4 и 5, для которых в реакционных смесях обнаружили целевые 2,2'-бибензимидазолы и их менее фторированные аналоги. Из диаминов **6-7** образуются диаминофеназины, полученные нами ранее. Предположили, что диаминофеназины образуются без участия бензойной кислоты **27**.

(Сл. 20) При нагревании диаминов **2-7** в полифосфорной кислоте при 160°С в течение 4 ч получили уже известные 2,3-диаминофеназины. При наличии атомов F в исходном диамине в положении 3 образуются изомерные продукты, а в положениях 4 и 5 одновременно, образуются менее фторированные аналоги. Образование 2,3-диаминофеназинов требует участия окислителя, которым в наших условиях может являться, как кислород, растворенный в полифосфорной кислоте, так и сам диамин. Удаление кислорода из вязкой при комнатной температуре полифосфорной кислоты непростая процедура. Но если реакционную смесь насыщать воздухом, также можно оценить участие кислорода.

(Сл. 21) И действительно, продувание смеси воздухом меняет соотношение продуктов **13** и **37**, полученных из тетрафтордиамина **8**. Если образование диаминофеназинов в полифосфорной кислоте еще можно объяснить участием O₂ как окислителя, то появление менее фторированных продуктов только этим объяснить нельзя. Кроме того, нефторированный диамин **1** в аналогичных условиях продуктов не дает.

(Сл. 22) Добавили к диамину 1 диамины 6–8 и в каждом случае обнаружили, неимеющий атомов фтора, диаминофеназин 12 в смесях со фторсодержащими диаминофеназинами, и диамины 3, 5 и 17, менее фторированные, чем исходные. При добавлении нитробензола также образуется диаминофеназин 12 и феназин 42 с одной аминогруппой.

(Сл. 23) Дефторирование анион-радикалов перфторированных аренов известно. Андреевым Р.В. выполнены квантово-химические расчеты образования и распада анион-радикалов 6-8, с учетом молекул H_3PO_4 , моделирующих растворитель. При оптимизации геометрии анион-радикал связь C-F в положении 4 разрывается, что указывает на диссоциативный захват электрона и подтверждает селективность гидродефторирования фторированных *орто*-фенилендиаминов, наблюдаемую в химических экспериментах. С учетом сказанного на примере диамина 8 представляем механизм образования диаминофеназина в полифосфорной кислоте. На стадии образования диимина А, по-видимому, образуется анион-радикал исходного диамина. АР диамина 8 дает менее фторированный диамин 17 или окисляется до исходного состояния.

(Сл. 24) Подведем итог: в полифосфорной кислоте в присутствии бензимидазол-2-карбоновой кислоты при повышенных температурах осуществляются три конкурирующих превращения фторированных *орто*-фенилендиаминов. Путь А, образуются только ожидаемые 2,2'-бибензимидазолы. Путь Б: образование 2,3-диаминофеназинов без участия кислоты. Когда *орто*-фенилендиамины содержат атомы фтора в положениях 4 и 5, в результате гидродефторирования исходных *орто*-фенилендиаминов (Путь В) образуются менее фторированные продукты.

(Сл. 25) С целью модификации 2,3-диаминофеназина 12 предприняли попытки получения производного 44. После кипячения диамина 12 с гликолевой кислотой 18 в соляной кислоте вернули исходный субстрат. А после выдерживания смеси диамина 12 с гликолевой кислотой 18 в полифосфорной кислоте при 180 °С в течение 5 ч получили неожиданные продукты: известный имидазофеназин 46, и два неизвестных его метилсодержащих аналога 47 и 48.

(Сл. 26) По аналогии с разложением молочной кислоты до ацетальдегида (литературные данные) полагаем, что в полифосфорной кислоте при нагревании гликолевая кислота разлагается с образованием формальдегида. Реакция диамина 12 с параформальдегидом в

указанных условиях дает те же продукты и в том же соотношении. Известно, что реакция о-ксилола с параформом **45** в соляной кислоте приводит к 4-(хлорметил)-1,2-диметилбензолу **50**, через промежуточно образующийся карбокатион **A**.

(Сл. 27) Предполагаем, что взаимодействие диамина **12** с протонированным формальдегидом **A** приводит к имидазолу **46** через дигидроимидазофеназин **B**. Далее соединение **46** дает спирт **C**, который в кислой среде превращается в карбокатион **D**, резонансная структура которого **E**, по-видимому, окисляет дигидроимидазофеназин **B** до имидазофеназина **46**, а сама восстанавливается до метилсодержащего имидазофеназина **47**, по аналогии с известным восстановлением солей пиридиния, хинолиния и пиразиния до дигидропроизводных (литературные данные).

(Сл. 28) Показано, что фторированные *орто*-фенилендиамины при взаимодействии с FeCl_3 в разбавленной соляной кислоте превращаются во фторированные 2,3-диаминофеназины. *орто*-Фенилендиамины, содержащие атом фтора в *орто*-положении относительно аминогруппы, дают изомерные 2,3-диаминофеназины, причем соотношение изомеров зависит от количества и положения атомов фтора в исходном диамине, что согласуется с квантово-химическими расчетами.

Продemonстрировано, что кипячением фторированных *орто*-фенилендиаминов с гликолевой кислотой в концентрированной соляной кислоте получен ряд фторированных (бензо[d]имидазол-2-ил)метанолов.

Показано, что при взаимодействии фторированных *орто*-фенилендиаминов с бензимидазол-2-карбоновой кислотой в полифосфорной кислоте в качестве основных продуктов образуются несимметрично фторированные 2,2'-бибензимидазолы. Образование 2,2'-бибензимидазолов конкурирует с образованием фторированных 2,3-диаминофеназинов и сопровождается гидродефторированием, приводящим к менее фторированным аналогам. Селективность гидродефторирования *орто*-фенилендиаминов, содержащих атомы фтора в положениях 4 и 5 одновременно, наблюдаемая в химических экспериментах согласуется с полученной квантово-химическими расчетами.

Предложен механизм образования фторированных 2,3-диаминофеназинов в полифосфорной кислоте с участием анион-радикалов исходных диаминов.

Показано, 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.

(Сл. 29) По материалам работы опубликованы 3 статьи и 6 тезисов.

Спасибо за внимание.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Кто бы хотел задать вопросы? Ну, давайте тогда я начну. Скажите, пожалуйста, а как введение атомов фтора сказывается на реакционной способности ваших соединений в сравнении с нефторированными аналогами?

Ли Цзяяо:

Вы спрашиваете о диаминофеназинах?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Нет, вообще. Вот у вас образуются гетероциклы из соединений, содержащих фтор, и есть в литературе такие же процессы из соединения без атома фтора. Как атом фтора сказывается на превращениях?

Ли Цзяяо:

Для бибензимидазола?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Для всех, для чего-нибудь. Вот у вас есть продукт, он содержит атом фтора, а если не содержит атом фтора, соответственно они взаимодействуют немного по-разному. В случае ваших процессов, вашей реакции, как это влияет?

Ли Цзяяо:

Как влияет на реакцию?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Да. Наличие атома фтора. Вот у вас литературные данные. Это соединение не содержит атома фтора, и оно взаимодействует, давая гетероциклы. А вот это содержит атом фтора, и оно, наверное, может давать другие гетероциклы. Другие выходы, другие направления процессов. У вас много атомов фтора. Как они влияют на ход процесса? Увеличивают выход, уменьшают выход, изменяют направление реакции? Допустим, если здесь не будет атомов

фтора, как пойдет реакция? Если фторов нет, просто фенилендиамин, что будет в сравнении с вашим фторированным соединением?

Ли Цзяяо:

Понятно. Слайд 3. Здесь приведены литературные данные по окислению незамещенного орто-фенилендиамина. Можно видеть, что при действии FeCl_3 в воде, получали 2,3-диаминофеназин с выходом 98%. Когда я делала реакции фторированных орто-фенилендиаминов по этой литературной методике, то выходы меньше, чем наш вариант - действием FeCl_3 в подкисленной воде.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Понятно. Так, давайте еще тогда здесь (Сл. 8), вот поглядите, вот у этого соединения нет фторов, выход 74%, далее соединение - атом фтора один, выход 41%, два атома фтора – выход 84%, много атомов фтора вообще количественно, почему?

Ли Цзяяо:

Почему?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Почему атомы фтора так влияют на выход и почему это изменение нелинейно, почему-то в разные стороны?

Ли Цзяяо:

По-моему, чем больше атомов фтора, тем более активно соединение.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

А почему выход соединения **11** ниже?

Ли Цзяяо:

Предшественник соединения **11** - 4-фтор-о-фенилендиамин **3**, содержит примеси, которые влияют на окисление, не очень чистое соединение.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

А, просто исходное соединение похоже не чистое.

Ли Цзяяо:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Понятно. Еще есть вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Спасибо вам большое за интересные результаты, о которых вы нам рассказали. Но у меня к вам пара небольших вопросов. Скажите, пожалуйста, вы используете полифосфорную кислоту. А почему именно полифосфорную? Почему фосфорную кислоту нельзя использовать?

Ли Цзяяо:

После анализа литературных способов получения 2,2'-бибензимидазола мы использовали несколько вариантов. Но не удалось, получить целевой продукт. И только вариант: взаимодействие *орто*-фенилендиамин с 2-карбоновой кислотой в полифосфорной кислоте привело к 2,2'-бибензимидазолу. Поэтому выбрали этот вариант для получения фторированных соединений.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

А с фосфорной кислотой вы пробовали реакции вместо полифосфорной кислоты?

Ли Цзяяо:

Нет, не пробовали.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Ладно, спасибо. Еще небольшой вопрос. Вы говорили об анион-радикале тетрафтор-*о*-фенилендиамин. А что является восстановителем? За счет чего образуется этот анион-радикал? В результате которого идут дальнейшие реакции? Может быть, даже замена атома фтора на атом водорода.

Ли Цзяяо:

За счет чего?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Да, какой восстановитель?

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Восстановитель. Какое соединение отдаёт электроны?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Откуда берутся электроны?

Ли Цзяяо:

Фторированные *о*-фенилендиамины, и окисляются и восстанавливаются.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Что?

Ли Цзяяо:

Сам фторированный *орто*-фенилендиамин окисляется в полифосфорной кислоте.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Нет, если они окисляются, то он под действием окислителя не может дать анион-радикал, он мог бы дать катион-радикал, но не анион-радикал, потому что окислитель отбирает электроны.

Ли Цзяяо:

орто-Фенилендиамин сам дает электрон, окисляясь и образуя диимин, и, сам принимает электрон, восстанавливаясь и образуя анион-радикал.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Скажите, пожалуйста, а как происходит гидродефторирование? Как происходит замена фтора на водород? У вас наблюдается процесс, когда количество атомов фтора становится меньше в продукте, чем было в исходном субстрате. Как это происходит?

Ли Цзяяо:

Как это происходит? Квантово-химические расчеты, например, для диамина **8** показывают, что его анион-радикал очень неустойчив. Наблюдали диссоциативный захват электрона, то есть, получив электрон, анион-радикал сразу теряет фтор, приводя к менее фторированному диамину.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Понял. спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Спасибо большое за интересный доклад. Очень оригинальные результаты, которые включают много методов исследования. У меня несколько вопросов. Будьте любезны, покажите, пожалуйста, слайд 7. Скажите, электролизом это вы получали, это ваши результаты или нет?

Ли Цзяяо:

Нет, это литературные данные.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А, это литературные данные, всё понятно, спасибо. А скажите, пожалуйста, а вы циклическую вольтамперограмму не делали?

Ли Цзяяо:

Не делали.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Не делали, да. То есть вы не знаете потенциал окисления этих соединений. Спасибо большое. И еще тогда вопрос опять по слайду 23, скажите, пожалуйста, вы предположили на основании ваших расчетов, который сделал Андреев Р.А., при образовании анион-радикал учитывал кислоту?

Ли Цзяяо:

Да

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Но анион-радикалы в кислоте — это вообще-то нонсенс, потому что у вас будет конкуренция за электрон между протоном и веществом. Правильно?

Ли Цзяяо:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А скажите, пожалуйста, этот диамин, тетрафторфенилиндиамин **8**, он восстанавливается хорошо или плохо? То есть, при каких потенциалах он восстанавливается, трудно или легко?

Ли Цзяяо:

Следует учитывать, в наших условиях – высокая температура -180 °С.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Нет, это температура, но диамин восстанавливается, я сразу скажу достаточно трудно.

Потому что гексафторбензол, если бы вы померили его электрохимию в протонной среде, восстанавливается при ~ около 2 В, с небольшим, а здесь две донорные группы, то есть это вообще ближе к 3 В будет восстанавливаться. У вас при переносе электрона в кислой среде будет очень сильная конкуренция, то есть у вас перенос электрона может на кислоту просто осуществиться лучше, чем на ваше исходное соединение. То есть, правомочно рассматривать еще один радикальный процесс.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

У вас есть какие-то доказательства этого механизма? Кроме расчетов.

Ли Цзяяо:

В этих реакциях мы зафиксировали *орто*-фенилендиамины менее фторированные, чем исходные субстраты.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. То есть у вас просто есть результаты синтеза.

Ли Цзяяо:

Да

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. Спасибо большое.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Так, еще вопросы?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

У меня одно небольшое замечание и вопросы. Замечание такое, зачастую приходится со слуха воспринимать доклад. И слайды быстро идут. Приходится смотреть в автореферат. Но так мелко написано. Я первый раз встречаю такое мелкое представление. И невозможно сразу разглядеть.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Тоже отметили.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Затруднение возникает даже для человека с хорошим зрением. Поощаите совет,

пожалуйста. В следующий раз, для других уже защищающихся это замечание. А можно 11 слайд? 11. Да, здесь представлена схема, у вас происходит протонирование, потом идёт окисление, и получается диаминофеназин. Но при этом пропадает FeCl_3 , а вы на это делаете упор. Какова роль FeCl_3 в данном случае, это вообще из вашего доклада выпало, когда вы рисуете, там может быть и кислород, который всегда есть, а тем не менее у вас именно FeCl_3 работает, дает вам хорошие выходы. Так какова роль FeCl_3 ?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Какая роль FeCl_3 в этом процессе?

Ли Цзяю:

FeCl_3 – окислитель.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Тогда нужно бы написать не кислород, а окислитель на схеме, но специфики никакой нет, хоть кислород, хоть FeCl_3 хорошо будет работать. Другой вопрос здесь же можно задать. У вас идет окислительная конденсация орто-фенилендиамина, приводящая к 2,3-диаминофеназину, а почему она дальше то не идет. У вас там две аминогруппы, возможно, что пойдет дальше и допустим еще одно кольцо добавится. Почему дальше не идет?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Вопрос понятен? Поглядите, вот у вас идет реакция, вот был один диамин, второй диамин, получился такой продукт, который опять содержит две аминогруппы. Что мешает ему взаимодействовать с еще одной молекулой диамина? Почему не происходит дальнейшего присоединения?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Почему не идет дальше? Останавливается.

Ли Цзяю:

Полимер?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Петрович:

Да. Почему этого не происходит?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

А у вас раз, и все остановилось на диаминофеназине.

Ли Цзяю:

Не знаю, как объяснить. Но в полифосфорной кислоте в этих условиях из фторированных орто-фенилендиаминов мы получали твердый остаток, который плохо растворяется в органических растворителях.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

То есть, иногда, зависит от условий, все-таки идет что-то там такое, что дает олигомер или полимер?

Ли Цзяю:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Покажите выводы, пожалуйста. Вот пятый вывод, в нем изучали соединения, в которых атомов фтора нет, да?

Ли Цзяю:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

В то же время у вас название: синтез соединений, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах, зачем делали реакции нефторированного диаминофеназина с кислотой и вынесено это в вывод?

Ли Цзяю:

Мы хотели изучить возможность модификации 2,3-диаминофеназинов. Сначала сделали реакцию нефторированного 2,3-диаминофеназина и получили эти результаты. А для фторированных 2,3-диаминофеназинов в таких условиях получили сложные смеси.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

То есть вы пытались фторированные имидазофеназины получить, но у вас не получилось.

Ли Цзяю:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Ну это надо было сказать, тогда было бы понятно, зачем это делалось. Так, еще вопросы есть? Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Тихонов Алексей Яковлевич:

Вот как раз по 25 слайду. Верхнее уравнение таутомерного равновесия. Это ваш результат или литературный? Очень необычный результат, когда там идет потеря ароматичности и здесь вот, ну понятно, метиленовая группа. Это литературный или это ваш результат?

Ли Цзяяо:

Это литературный. Синий - это литературные данные.

Член диссертационного совета – д.х.н., Тихонов Алексей Яковлевич:

Вы посмотрели, это действительно такое равновесие имеет место быть, или вы не смотрели.

Ли Цзяяо:

Нет, мы этих соединений не имеем.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф., РАН Волчо Константин Петрович:

У них и нет такого продукта. Так еще вопросы есть? Наверное достаточно, спасибо. Переходим к следующему, а теперь у нас выступление научного руководителя, Галины Аркадьевны.

Научный руководитель к.х.н., Селиванова Галина Аркадьевна:

Ли Цзяяо пришла в институт на магистерскую диссертацию, которую она в 2020 году защитила. У нее был другой руководитель. Потом был ковидный год, и в октябре 2021 года она приехала в институт уже на учебу в аспирантуре. За это время произошло столько пертурбаций: ковид, смена руководства в лаборатории, смена задач для ее работы. И первый год был посвящен поисковым работам, чтобы поставить новые интересные цели и задачи, и синтезировать заново весь ряд необходимых исходных соединений. Потому что за это время ничего не сохранилось, но Ли Цзяяо очень целеустремленная, хорошо мотивированная девушка. Она выполнила поставленную задачу, я считаю, вполне успешно. Работа получилась интересная, в ряде случаев были неожиданные результаты, которые

потребовалось объяснить с привлечением квантово-химических расчетов. Потребовалось, скажем так, подтвердить, где-то опровергнуть литературные данные, потому что структуры, которые мы получили, оказались очень интересными с точки зрения выяснения механизмических моментов, поэтому считаю, что работа Цзяо заслуживает высокой оценки. Сама Цзяо очень уравновешенный спокойный человек, с которым очень комфортно работать.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Заключение?

Научный руководитель к.х.н., Селиванова Галина Аркадьевна:

Заключение – она достойна ученой степени кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, и так теперь слово Сергею Сергеевичу для оглашения документов поступивших в адрес совета.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н., Патрушев Сергей Сергеевич:

Сначала у нас идет заключение организации, в которой выполнялась работа. Это Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии имени Воровцова Сибирского отделения Российской академии наук НИОХ СО РАН. В период подготовки диссертации соискатель Ли Цзяо проходила научно-исследовательскую практику в НИОХ СО РАН. Диссертация Цзяо Ли «Синтез и свойства производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах», выполнена в Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций. Цзяо Ли закончила в 2018 году Китайско-Российский институт Хайлунцзянского университета. В июне 2020 года защитила магистерскую диссертацию по теме «Разработка подхода к синтезу фторированных 2-формилбенцимидазола» на кафедре органической химии ФЕН НГУ с оценкой «отлично»

С сентября 2020 года и по настоящее время обучается в очной аспирантуре НГУ. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в феврале 2025 года НИОХ СО РАН. Тема диссертационной работы утверждена на заседании ученого совета НИОХ СО РАН, выписка из решения ученого совета от 11 октября 2022 года, протокол №7, и уточнено 26

февраля 2025 года протокол №3. Научный руководитель, кандидат химических наук доцент Селиванова Галина Аркадьевна, занимает должность старшего научного сотрудника ЛИНИРР НИОХ СО РАН.

Отзыв рецензента - кандидата химических наук, старшего научного сотрудника отдела тонкого органического синтеза Института катализа, Приходько Сергея Александровича на диссертационную работу положительный. По итогам обсуждения принято следующее заключение. Диссертационная работа Цзяю Ли посвящена разработке методов направленного синтеза фторированных производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола и выявления факторов, определяющих направление превращений. Универсальными предшественниками названных азгетероциклических соединений служат 1,2-фенилендиамины. До начала работы был известен только один несимметрично моно- и один дифторированный 2,2'-бибензимидазол и один монофтор-2,3-диаминофеназин, полученные из фторсодержащих 1,2-фенилендиаминов. При этом, сами 2,3-диаминофеназин и бензимидазол, а также их производные широко используются в различных областях человеческой деятельности, в том числе в медицинской химии и материаловедении. Общих способов синтеза фторсодержащих 2,3-диаминофеназинов и несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов ранее не было известно. Актуальность темы исследования, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сомнение не вызывают.

Достоверность полученных результатов подтверждена тщательностью выполнения экспериментов и их воспроизводимостью, а также использованием современных физико-химических методов для анализа состава реакционных смесей и установления структур синтезированных соединений. Строение образующихся соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N , в том числе с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов, УФ, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и данных рентгеноструктурного анализа. Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.3 «Органическая химия».

По теме диссертационной работы опубликованы три статьи в рецензируемых научных изданиях и тезисы шести докладов на конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Представленные в работе результаты, получены автором или при его непосредственном участии. Соискателем осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме

диссертации, все химические эксперименты, выделены новые индивидуальные соединения, а также сделана структурная идентификация. Во всех публикациях вклад, внесенный соискателям в химическую часть исследования, а именно выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов химического эксперимента подготовку материала к публикациям является основным. Соискатель представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Во всех случаях упоминания в диссертации результатов, полученных без непосредственного участия соискателя, содержатся корректные ссылки на источники.

Во время выполнения диссертационной работы Цзяо Ли проявила себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. В рамках освоения программы в аспирантуре она успешно прошла ряд учебных курсов по своей специальности, а также педагогическую практику.

Диссертация «Синтез и свойства производных 2,3-диаминафеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах» Цзяо Ли рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заключение принято на заседание Объединенного семинара НИОХ СО РАН. Присутствовало на заседании 26 человек, в том числе 15 кандидатов наук и 9 докторов наук. Результаты голосования: за - 26, против - нет, воздержались - нет. Протокол № 2 от 28 февраля 2025 года.

Подписан председателем семинара, кандидатом химических наук, Морозовым Денисом Александровичем и секретарем семинара, кандидатом химических наук, Оськиной Ириной Александровной. Заклучение утверждено директором института, доктором физико-математических наук, профессором, Багрянской Еленой Григорьевной.

Далее идет отзыв ведущей организации, в котором указано, что диссертационная работа Ли Цзяо, «Синтез и свойства производных 2,3-диаминафеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах» вносит вклад как в химию N-гетероциклов, так и в химию фторорганических соединений. Работа является комплексным исследованием, посвященном разработке эффективных методов синтеза производных бензимидазола и 2,3-диаминофеназина, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах и изучение их свойств. Поиск и разработка новых стратегий синтеза

фторированных 2,2'-бибензимидазолов и 2,3-диаминофеназинов является, безусловно, актуальной задачей, решение которой расширяет возможности применения этих соединений в медицинской химии и материаловедении.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость сомнений не вызывает. Далее приводится структура диссертационной работы с достаточно подробным изложением каждой главы. В заключении сказано, что работа производит хорошее впечатление и является законченным хорошо оформленным исследованием.

Хотя работа лишена принципиальных недостатков и очень хорошо выверена, тем не менее, по ней есть следующие замечания и вопросы. Прочитаю их все полностью.

Первое. Во введении, стр. 5, рисунок 1: в описании к рисунку автор называет структуру имидазола **3** несимметричной. Хотелось бы знать почему?

Второе. Стр. 20, второй абзац снизу. Хотя применение простых окислительных систем на основе FeCl_3 с использованием в качестве катализатора минеральных кислот позволяет получать диаминофеназин **26** с высокими выходами (работы 2007–2017), в последнее время продолжаются исследования по синтезу этого соединения с применением других катализаторов. Хотелось бы видеть ссылки на работы 2007–2017 годов в данном абзаце.

Также хотелось бы знать, какие именно выходы для данной реакции, по мнению диссертанта, являются высокими.

Третье. С какой целью при окислении действием FeCl_3 используется пятикратный избыток последнего?

Четвертое. На некоторых рисунках 6, 8, 9 нет подписи.

Пятое. Работа изобилует аббревиатурами, что несколько затрудняет чтение.

И шестое. Список литературы, возможно, стоило бы обогатить самыми последними исследованиями за 5 прошедших лет, однако имеющийся анализ литературных данных и диссертации можно считать достаточно полным.

Указанные замечания носят частный характер и не снижают ценности и значимости выполненного исследования.

Результаты работы в полной мере представлены в 3 статьях, в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК, и в 6 докладах на российских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации и положением, представленным на защиту.

Диссертация Ли Цзяо является научно квалификационной работой, в которой решена задача разработки эффективных методов синтеза производных бензимидазола и 2,3-диаминофеназина, содержащих атомов фтора в бензольных фрагментах и изучены некоторые их свойства. По новизне, актуальности, практической и научной значимости результатов диссертационная работа Ли Цзяо соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в положении о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842. А ее автор, Ли Цзяо заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук, Москаликом Михаилом Юрьевичем, заведующим лабораторией элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН. Отзыв обсужден и одобрен на лабораторном семинаре протокол № 3 от 20 мая 2025 года.

Подписан Москаликом Михаилом Юрьевичем, его подпись заверена ученым секретарем и отзыв ведущей организации утвержден директором ИрИХ СО РАН, доктором химических наук, Андреем Викторовичем Ивановым.

Далее у нас идут три отзыва на автореферат с положительными оценками. Первый отзыв, подписанный кандидатом химических наук, Сиражетдиновой Нафисой Сафуановной, имеет два замечания и два вопроса.

Первые два замечания относятся к оформлению автореферата. Соискатель, я думаю, выведет их на слайды. Вопрос третий. Чем может быть объяснено такое большое различие в выходах по ЯМР и препаративному синтезу для соединения 33, схема 10.

И четвертый вопрос: пытался ли соискатель использовать другие окислительные системы для превращения соединения 19 в альдегид?

Второй отзыв от кандидата химических наук, Сколяповой Александрины Дмитриевны, отзыв положительный, это старший технолог синтетик ООО «АМЕДАРТ», то же место работы относится к Сиражетдиновой Нафисе Сафуановне.

Так, первый вопрос. Почему при окислении *орто*-фенилендиаминов, содержащих фтор в положении 3, например, структуры **2** или **4**, не образуется 1,2-диаминофеназины? Возможно ли в этих условиях нуклеофильное замещение фтора при двойной связи?

Второй вопрос. Чем вы можете объяснить тот факт, что в ряду, исследуемых вами фторированных *орто*-фенилендиаминов, наименьшие выходы соответствующих

2,2'-бибензимидазола и 2,3-диаминофеназина наблюдаются для 4-фтор-1,2-фенилендиамин? И последнее замечание: автореферат содержит некоторое количество опечаток, которые не препятствуют восприятию материала. Наиболее существенными среди них являются пропуск символа “—” при указании заряда на атоме азота аминогруппы во втором и третьем столбцах таблицы 1.

Последний отзыв кандидата химических наук, Клямер Дарьи Дмитриевны, которая является научным сотрудником лаборатории химии летучих, координационных и металлоорганических соединений института неорганической химии имени Николаева СО РАН. Отзыв положительный, и также есть два замечания.

Первое. Стр. 10, термин «метод» не подходит к описанию функционала B3LYP в части посвященной квантов-химическим расчётам.

И второе. Не хватает небольшого вывода после описания результатов, полученных в части 2.2.3. На этом у меня все. Ли Цзяю, вы можете ответить на вопросы.

Ли Цзяю:

Ответы на вопросы и замечания ведущей организации, подписанные Москаликом Михаилом Юрьевичем.

Первый: это ошибка, должно быть так: Бибензимидазолы (как симметричные 1 и 3, так и несимметричные структуры 2).

Второй: ссылки за 2007-2017 годы уже были представлены в литературном обзоре выше, возможно, их следовало упомянуть и в этом резюмирующем абзаце. Выход диаминофеназина **26** в некоторых случаях достигал 98%, это высокий выход.

Третий: в работе при использовании пятикратного избытка FeCl_3 в воде при комнатной температуре получали диаминофеназина **26** с выходом 98%, если же использовать 3-кратный избыток FeCl_3 , то в равных количествах образуются диаминофеназина **26** и гидроксиаминофеназин. Поэтому мы брали пятикратный избыток FeCl_3 .

Четвертый: согласна с замечанием, это досадное упущение.

Пятый: возможно, это затрудняет чтение, но упрощало изложение и допустимо правилами оформления диссертации.

Шестой: в списке литературы присутствуют 33 работы, опубликованные за последние 5 лет (7 работ в 2019, 9 – 2020, 5 – 2021, 4 – 2022, 3 – 2023 и 5 – 2024 гг).

Ответы на вопросы и замечания по автореферату Клямер Дарьи Дмитриевны.

Первый: согласна, следовало написать: ...Андреевым Р.В. проведены методом функционала плотности B3LYP квантово-химические расчеты образования диаминофеназина... Метод функционала плотности B3LYP – это широко используемый в квантовой химии метод для расчета электронной структуры молекул.

Второй: ниже рисунка 4 кратко представлены наблюдаемые эффекты количества и расположения атомов фтора на положение пика и интенсивность флуоресценции для изученных фторсодержащих 2,3-диаминофеназинов. Возможно, рецензент хотел бы видеть вывод о том, можно ли полученные нами соединения использовать в качестве флуоресцентных маркеров. На сегодняшний день можем сказать, что это требует дальнейшей проработки.

Ответы на вопросы и замечания по автореферату Сиражетдиновой Нафисы.

Первый: согласна с замечанием, это досадное упущение.

Второй: опечаток стремились избежать, но не удалось.

Третий: основное в реакционной смеси, согласно данным ЯМР, соединение **33** удалось получить в индивидуальном виде с выходом 23% промыванием реакционной массы водным раствором NaOH с переводом минорных побочных продуктов в водный слой, но при этом была потеряна часть целевого продукта.

Четвертый: превращение (1*H*-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метанола **19** под действием MnO₂ в ацетоне давало, согласно данным ЯМР спектроскопии, альдегид в смеси с исходным спиртом, кислотой и бензимидазолом без заместителя в положении 2. Разделение смесей посчитали нецелесообразным. Параллельно рассматривали способы получения 2,2'-бибензимидазолов другим путем, что и привело к желаемым соединениям.

Ответы на вопросы и замечания по автореферату Сколяповой Александрины Дмитриевны.

Первый: согласно механизму, представленному в литературе для образования 2,3-диаминофеназина из *орто*-фенилендиамина, предполагается нуклеофильная атака диамина по одному из *пара*-положений относительно иминогрупп в цикло-3,5-диен-1,2-диимине – структуре хиноидного типа, с последующим замыканием по *пара*-положению относительно другой иминогруппе. Присутствие атомов фтора в диимине не изменяет направление атаки фторированного диамина, приводя к образованию только фторсодержащих 2,3-диаминофеназинов. Единственный обнаруженный в литературе способ

получения 1,2-диаминофеназина – это восстановление 2-амино-1-нитрофеназина.

Второй: выход фторсодержащего 2,2'-бисбензимидазола из 4-фтор-1,2-фенилендиамин сопоставим с выходом продукта из 3,5-дифтор-1,2-фенилендиамин. Выход 7-фтор-2,3-диаминофеназина, действительно, меньше, чем при использовании других диаминов, возможно из-за присутствия в исходном субстрате примесей, препятствующих окислению 4-фтор-1,2-фенилендиамин.

Третий: согласна с замечанием, это упущение, о чем мы сожалеем.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Спасибо, так принимаем ответ. Хорошо, тогда переходим к следующему пункту. Это выступление оппонентов. Первый оппонент – доктор химических наук, заместитель директора по научной работе и ведущий научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Института органического синтеза имени Постовского, Бургарт Янина Валерьевна, которая нашла возможность присутствовать на защите лично, за что ей большое спасибо.

Официальный оппонент – д.х.н., Бургарт Янина Валерьевна:

Спасибо вам за то, что пригласили меня выступить оппонентом. Я считаю - это почетная обязанность или не обязанность, а наоборот, добровольное желание, потому что большая честь выступать в этом зале, в вашем институте, большая радость увидеть друзей еще раз и знакомых. Спасибо вам большое.

Перед своим выступлением я хотела бы спросить, я обязана зачитать или я могу своими словами. Понятно. Прежде всего я хотела бы сказать об актуальности этой работы. Мне кажется, она несомненна, поскольку она объединяет в себе два мощных тренда современного органического синтеза. Это химия гетероциклических, причем азагетероциклических соединений, и химия фторорганических соединений. Азагетероциклы известны своим огромнейшим потенциалом как биоактивные соединения. И, видимо, это обусловлено тем, что они активно представлены в различных формах природных объектов, в том числе и в нас с вами.

А фторорганические соединения, благодаря присутствию в их составе самого электроотрицательного элемента таблицы Менделеева, несомненно, предоставляют специфические возможности, как для химических, так и для биологических взаимодействий. И если рассматривать вот эти два потока, то мне кажется, находясь как раз в Сибири, в вашем

замечательном городе, можно сказать, что объединение двух этих мощных потоков, как объединение двух мощных сибирских рек Оби и Иртыша, приводит к новому, более мощному, более интересному потоку, о чем как раз и поведала нам сегодня в своем докладе Ли Цзяю.

И если возвращаться к самой диссертации, то она построена традиционным образом для диссертаций химиков-органиков, то есть она содержит все ожидаемые части. Начинается с введения, где автор, наш диссертант, вполне благоразумно обосновал выбор таких гетероциклов для исследования, как диаминофеназин и бибензимидазол.

Дело в том, что эти сами по себе гетероциклические ядра также обладают большим потенциалом для формирования фармакологически активных соединений. Для диаминофеназина и веществ с флуоресцентными свойствами, автор, анализируя литературные данные, приводит нас к мысли, что фторсодержащие соединения этого класса не изучены, и, по-видимому, настала пора предложить методы для их синтеза, чтобы как раз далее изучать уже их свойства или дальнейшие химические модификации. Следующая глава посвящена анализу литературных данных. Я не сомневаюсь очень полно, и в том числе современные данные представлены.

Полагаю, если эти сведения литературные, собранные нашим диссертантом, снабдить еще и обогатить собственными исследованиями, то вполне этот материал может иметь жизнь и в виде самостоятельного, какого-то литературного произведения в виде обзорной статьи.

И собственное экспериментальное исследование Ли Цзяю начато с наработки фторированных *орто*-фенилендиаминов. И как мы видели, они изобилуют различным содержанием атомов фтора в различных положениях. Мне кажется, это как раз показывает трудоемкость данной работы и свидетельствует о большой старательности нашего диссертанта.

Но собственно исследования, именно исследования, начали с разработки метода синтеза фторированных 2,3-диаминофеназинов, содержащих как две аминогруппы, так и атомы фтора. И здесь автор сначала использует литературный метод, однако автора не очень удовлетворяет выход продукта, и поэтому она изменила методику, в результате чего была получена серия фторированных диаминофеназинов.

И если у нас спрашивали здесь, в этом зале, чем отличаются фторированные и нефторированные аналоги, то уже на этом этапе, можно заметить, что для фторированных соединений, из-за присутствия атомов фтора в различных положениях в диамине, как раз

осложняется жизнь исследователя. Образуются региоизомеры, которые, к сожалению, даже разделить невозможно из-за близости их свойств. То есть, в случае нефторированного *орто*-фенилендиаминa у нас происходит все гладко и замечательно, с отличным выходом получается диаминофеназин, тогда как фторированные аналоги из-за многообразия атомов фтора различных положений приводят к образованию региоизомеров.

Что здесь мне понравилось в данном разделе, это то, что автор уделил огромное внимание установлению строения этих изомеров с привлечением огромного разнообразия спектральных данных, в том числе двумерных экспериментов. Я такого количества двумерных спектров, наверное, нигде и не видела. И более того, автор еще и не успокаивается на этом моменте. Он идет дальше и предлагает квантовые химические расчеты, которые доказывают достоверность определения структуры, а также механизма превращения.

И следующим экспериментальным шагом нашего диссертанта была разработка подходов к получению фторированных 2,2'-бибензимидазолов. И здесь исследовано несколько путей, и автор пошел с наименее простого, на его взгляд. Фторированные *орто*-фенилендиаминy при взаимодействии с гликолевой кислотой позволили получить спирты, которые далее предполагалось окислить. К сожалению, фторированные соединения не позволили получить альдегиды в этой реакции и не пошли путем, присущим нефторированным соединениям.

Однако я полагаю, что проделанная работа была не бесполезна, поскольку полученные бензимидазолы содержат как атомы фтора, которые дальше могут быть подвергнуты в реакциях нуклеофильного ароматического замещения и преобразованы в новые соединения, а так как в этих соединениях есть гидроксигруппа, их может можно будет модифицировать далее.

Но нормальные герои всегда идут в обход. Если мы этот путь и не прошли, тогда Ли Цзяо решила пойти другим путем и получить бибензимидазол, уже исходя из нефторированной карбоновой кислоты, введя ее в реакцию со фторированными *орто*-фенилендиаминy. И здесь опять проявился вздорный фторный характер, поскольку здесь, помимо целевых бензимидазолов, были получены и аналоги бибензимидазолов с меньшим количеством атомов фтора. То есть процесс осложнился тем, что у нас прошла реакция гидродефторирования. И более того, совершенно неожиданно получились диаминофеназины.

Причем, как с ожидаемым количеством фтора, так и, опять же, с меньшим количеством. И здесь, мне кажется, это очень интересная находка. Такое нетривиальное прохождение реакции, как было установлено диссертантам далее, характерно только для фторированных производных, которые далее были исследованы отдельно, специально. И было показано, что, действительно, процесс окисления фторированных *орто*-фенилендиаминов, в том числе и если в совокупности с нефторированным аналогом, характерен именно для фторированных соединений в полифосфорной кислоте. И как раз обусловлен свойствами фтора.

Был вопрос о том, как идет дегидрофторирование. Идет, видимо, очень плохо, потому что эти продукты были получены с маленьким выходом. А что идет именно так, то, мне кажется, убедительным является получение *орто*-фенилендиаминов менее фторированных, чем исходные субстраты. А дальше еще одна маленькая деталь, очень интересная, это проба пера диссертанта по модификации полученных диаминофеназинов. И здесь автор нам предлагает реакцию с параформом. Однако уже на нефторированном диаминофеназине мы видим, что образуются три необычных продукта. Я просто даже боюсь подумать, что бы было, если бы реакция фторированного аналога прошла и какое бы там количество продуктов получилось.

Я думаю, что это авторы пробовали, но в связи с разными возможностями фторированных соединений, которые опять же привносит очень вредный атом фтора, происходит то, что произошло. Был изучен только нефторированный диаминофеназин, а результаты о реакциях фторированных аналогов остались только лишь в ремарке о том, что изучали, но ничего не выделили приличного.

Я думаю, что у меня возникло при прочтении диссертации очень много вопросов, и это, мне кажется, очень хорошо, потому что если вопросы возникают, значит, это вызывает интерес у читающего эту работу человека.

Тоже были обнаружены и опечатки и замечания, но это мне кажется свидетельствует только лишь о том, что я внимательно прочитала всю диссертацию, поэтому проработала ее тщательно. Я тоже, как и предыдущие рецензенты или ведущая организация, заметила, что в ряде случаев подписи к рисункам отсутствуют. В работе обнаружено небольшое количество опечаток, например, в таблице 3, в схеме 54–64, а также неудачные выражения, на рисунке 14 соединения представлены не совсем корректно. Хотелось бы увидеть молекулярную упаковку молекул. Результаты квантово-химических расчетов о разложении анион-радикалов

фторированных *орто*-фенилендиаминов в полифосфорной кислоте на странице 70 представлены в кратком виде. В связи с чем их трудно оценить, поэтому вывод 4 выглядит не совсем обоснованно. В приложении произошла путаница в названиях и содержаниях рисунков 15–19.

И вот вопросы. Синтез исходных фторированных *орто*-фенилендиаминов приведен на схеме 43 без выходов. При этом автор указывает, что в работе использовался весь арсенал известных методик получения. Хотелось бы провести анализ, чтобы понять, какой из использованных оказался лучше, проще и эффективнее.

Почему не опробовано применение других окислительных систем для получения диаминафеназинов, образование которых по методике, использующей хлорид железа в кислых условиях, был неэффективен из-за образования изомерных продуктов или небольшого выхода? Третий вопрос. Какое соотношение продуктов на схемах 60–61? Четвертый вопрос. Какой механизм гидродефторирования? На этот вопрос мы уже получили ответ, поэтому, может быть, и не повторяться уже.

Представлены на схеме 64. Масс-спектры измеренных гетероциклов содержали два набора молекулярных пиков с одинаковой массой.

Шестое. Проводили ли реакции фторированных диаминафеназинов в более мягких условиях для получения имидозольных производных, например, при кипячении в соляной кислоте по аналогии с синтезом бензимидазолаил-метанол. Однако, сделанное мною замечание или заданный вопрос таким образом не умаляет интересное содержание данной работы.

И я думаю, что оно подтверждено тем, что результаты опубликованы в замечательных журналах. Отмечу только единственное, чтобы все-таки печатались в отечественных изданиях, поэтому хотелось бы что-нибудь, чтобы автор написал в российский журнал статью. Видимо, из-за того, что у нас иностранный диссертант, поэтому и ориентировались на иностранные издания. А так, в принципе, я считаю, полученные в диссертации теоретические научные результаты могут быть использованы в различных научно-исследовательских и образовательных учреждениях Российской Федерации и, наверное, Китайской Народной Республики тоже. Прделанная работа соответствует специальности 1.4.3. «Органическая химия» в следующих областях исследований. Выделение, очистка новых соединений, открытие новых реакций органических соединений,

развитие рациональных путей синтеза сложных молекул, о выявлении закономерности гипоструктуры свойства.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Ли Цзяяо «Синтез и свойств производных 2,3-диаминафеназина и бензимидазола, содержащих атомы фторы в бензольных фрагментах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по разработке путей синтеза фторированных диазагетероциклических соединений ряда феназина и бензаминозола, а также по изучению их строения свойств, что вносит существенный вклад в развитие гетероциклической химии и химии фторорганических соединений. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пунктах 9.14. Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года номер 842, а ее автор Ли Цзяяо заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, ответьте, пожалуйста, на вопрос.

Ли Цзяяо:

Спасибо за отзыв. Ответ на замечании. Первый: согласна с замечанием, это упущение. Второй: опечаток стремились избежать, но не удалось. Третий: вероятно, следовало в диссертации уделить больше внимания данным РСА структур (1Н-бензо[d]имидазол-2-ил)метанолов. Четвертый: действительно, квантово-химические расчеты распада анион-радикалов фторированных *орто*-фенилендиаминов в полифосфорной кислоте, выполненные Андреевым., в диссертации представлены кратко. Возможно, следовало привести результаты расчетов в виде таблиц, как они поданы в нашей статье, согласно которым и как было показано на слайде 23, демонстрируется отщепление заместителя из положения 4 при диссоциативном захвате электрона. Согласие результатов квантово-химических расчетов с результатами, наблюдаемыми в химических экспериментах, а также фиксирование менее фторированных *орто*-фенилендиаминов, чем исходные субстраты, давало нам основание предположить в изучаемых условиях механизм образования фторированных 2,3-диаминофеназинов с участием анион-радикалов исходных

диаминов. Пятый: действительно это случилось. В приложении надписи к рисункам должны были быть сверху, но произошел сдвиг надписей на следующие страницы, что и привело к путанице.

Ответ на вопросы. Первый: способы синтеза исходных известных фторированных 1,2-фенилендиаминов с выходами приведены в экспериментальной части, обсуждение использованных методик к получению конкретных соединений в сопоставлении с другими известными методиками для этих же структур не делали. В ряде случаев использовали методики для конкретно данного соединения в литературе не применяемое, например, 2,3-дифторнитроанилин восстанавливали гидразингидратом в этаноле в присутствии никеля Ренея с получением 3,4-дифтор-о-фенилендиамина, что в литературе для этого соединения не описано. В этом случае уменьшалось время реакции (15 мин) в сравнении с использованием SnCl_2 (3 ч) и упрощалось выделение: фильтрование продукта против экстракции.

Второй: при анализе известных способов окисления о-фенилендиаминов остановились на дешевом и легком в исполнении методе с применением FeCl_3 в кислых условиях, небольшое изменение соотношения реагентов, продемонстрированное в работе, позволило получить целевые фторированные 2,3-диаминофеназины. Поэтому другие окислительные системы не применяли.

Третий: схемы 60 и 61 представляют собой сводную информацию по продуктам реакции. В каждом случае имели две смеси продуктов, полученные последовательным выделением из кислой и щелочной фракций, анализировали разными методами (ГХ-МС и ЯМР), что позволило получить информацию о структурах соединений, но не позволяло установить их соотношение. Диамины 12, 5 и 17 - известные соединения.

Четвертый: механизм гидродефторирования фторированных о-фенилендиаминов, представленный на схеме 64, детально не изучали. Можем полагать, что участие полифосфорной кислоты является необходимым и определяющим условием для осуществления этого превращения. Также важным фактором является высокая температура.

Пятый: по-видимому, речь идет о изомерных фторированных 2,3-диаминофеназинах. Действительно, масс-спектропия высокого разрешения измеряет точную массу молекул, что позволяет выявлять различия в составе атомов у изомеров, даже если их номинальные массы одинаковы. При этом спектры могут различаться, но точные массы будут одинаковы, если анализируют индивидуальные соединения. Однако, когда они в смеси, изомеры этим

методом не различают. Масс-спектры изомерных фторированных 2,3-диаминофеназинов содержат один молекулярный пик.

Шестой: реакции фторированных 2,3-диаминофеназинов (4 примера) с гликолевой кислотой в полифосфорной кислоте в более мягких условиях, чем 180 °С и 5 ч, не проводили. Получали сложные смеси продуктов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Янина Валерьевна Удовлетворены?

Официальный оппонент – д.х.н., Бургарт Янина Валерьевна:

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Да, Все. Спасибо. Тогда переходим к следующему оппоненту. Это кандидат химических наук, Приходько Сергей Александрович, старший научный сотрудник отдела тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН. Он не смог присутствовать на нашем заседании по уважительной причине и его отзыв зачитает Сергей Сергеевич.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н., Патрушев Сергей Сергеевич:

Отзыв официального оппонента на диссертацию Ли Цзяо «Синтез и свойства производных 2,3-диаминофеназина и бензимидазола, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах», представленную на соискании ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия». Фторированные органические соединения благодаря своим особым физическим, химическим и биологическим свойствам находят широкое применение в различных областях деятельности человека. Помимо этого, большой научный и практический интерес представляют соединения бензимидазола и 2,3-диаминофеназина, производные которых являются важными предшественниками для большого количества лекарственных препаратов. Известно, что введение одного или нескольких атомов фтора в структуру органического соединения кардинально влияет на его физико-химические характеристики, а также на биологическую активность. В этой связи поиск и исследование новых способов получения вышеописанных гетероциклических соединений, содержащих атомы фтора в своей структуре, безусловно, является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы Ли Цзяяо является разработка эффективных методов синтеза производных бензимидазола и 2,3-диаминофеназина, содержащих атомы фтора в бензольных фрагментах и изучение их свойств.

Текст диссертации изложен на 146 страницах машинописного текста и содержит 6 таблиц, 69 схем и 23 рисунка. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов экспериментальной части, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, включающего 178 наименований, а также приложения. Материалы диссертации изложены в виде 3 статей, все публикации в журналах из списка ВАК и тезисов шести докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

Дальше приводится детальный анализ каждой главы диссертации. Практическая ценность диссертационной работы Ли Цзяяо заключается в разработке методов синтеза фторированных диаминофеназинов с использованием FeCl_3 в качестве окислителя. Выявлены факторы, определяющие интенсивность флуоресценции, полученных структур.

Предложены эффективные способы синтеза фторированных бензимидазол-2-метанолов и несимметрично фторированных 2,2'-бибензимидазолов. Предложены схемы образования 2,3-диаминофеназинов при окислении FeCl_3 при кипячении в подкисленный (HCl) в воде и в полифосфорной кислоте при повышенных температурах.

Принципиальных недостатков при прочтении диссертации не обнаружено. Работа выполнена на высоком научном уровне, экспериментальные результаты достоверны и подтверждены результатами физико-химических исследований.

При прочтении работы возник следующий вопрос. Ряд соединений в работе получен в виде смесей-изомеров. Предпринимались ли попытки разделения этих смесей? Можно ли предположить, каким образом изомерный состав будет влиять, например, на флуоресцентные свойства и на возможность дальнейшего использования.

Также в тексте встречается незначительное количество неточностей и опечаток.

Вопросы и замечания по работе носят частичный характер и не снижают ее научной ценности. Авторефераты и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, и является

научно-квалификационной работой, содержащей решение задач разработки методов получения фторированных гетероциклических соединений, в частности диаминофеназинов и бензимидазолов, исследования их свойств и установления корреляции структура-свойств.

На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Ли Цзяю достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Подписал официальный оппонент, Приходько Сергей Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела тонкого органического синтеза Института катализа СО РАН. Подпись Сергея Александровича удостоверяет ученый секретарь ИК СО РАН, кандидат химических наук, Дубинин Юрий Владимирович. Ли Цзяю, можете ответить на вопросы Сергея Александровича.

Ли Цзяю:

Ответ на первый вопрос. Полагаем, вопрос относится к изомерным фторированным 2,3-диаминофеназинам. Поскольку эти соединения плохо растворяются в органических растворителях, нам не удалось выделить даже преобладающий изомер. Сложность в том, что в структуре каждого изомера присутствуют по четыре атома азота, каждый из которых способен в кислой или в щелочной водной среде формировать водородные связи, да и в органических растворителях тоже, что затрудняет получение изомеров в индивидуальном виде.

Второй: можно полагать, что флуоресцентные свойства смеси изомеров, будут отличаться от таковых индивидуальных фторированных 2,3-диаминофеназинов. Но в тоже время, если сравнить характеристики соединений, не имеющих атомы фтора в кольце с аминогруппами **9**, **11**, **12**, и перфторированного 2,3-диаминофеназина **13**, видим, что для последнего наблюдается максимальный сдвиг пика и самая низкая интенсивность флуоресценции. Характеристики 2,3-диаминофеназинов, содержащих по одному атому фтора в кольце с аминогруппами, в изомерных структурах **10**, **14-16** лежат в интервале между величинами, названными выше. Возможность дальнейшего использования изомеров требует экспериментальной проверки.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Кто-нибудь хочет выступить с целью дискуссии. Дискутировать никто не хочет?

Ну, здесь, в общем, даже дискутировать особо не о чем. Абсолютно очевидно, что эта диссертация соответствует степени кандидата химических наук, и что у нас готовый кандидат. Сделана большая работа, хорошо представлена, хорошо отвечала на вопросы. Хорошие отзывы рецензентов. Поэтому вам заключительное слово. Заключительное слово. Готовились?

Ли Цзяяо:

Благодарю Галину Аркадьевну за каждодневное содействие в работе. Елену Валерьевну и Василия Евгеньевича за предоставленные предшественники, Родиона Викторовича и Генаева Александра Михайловича за проведение квантовохимических расчётов, Вячеслава Ивановича, за проведение спектральных измерений, а также сотрудников химического исследовательского центра коллективного пользования СО РАН. Еще благодарю всех сотрудников Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, в том числе: Селиванову Галину Аркадьевну, Селиванова Бориса Алексеевича, Пантелееву Елену Валерьевну, Политанскую Ларису Владимировну, Трошкову Надежду Михайловну, Гурскую Ларису Юрьевну, Федюшина Павла Андреевича, Цзяин Ван и Верхову Федора Константиновича, Романова Василия Евгеньевича за помощь в проведении исследования и создание доброжелательной атмосферы для работы. Также благодарю своих оппонентов Бургарт Янину Валерьевну и Приходько Сергея Александровича, а также Москалика Михаила Юрьевича за положительные отзывы и ценные замечания по диссертации. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин

Петрович:

Спасибо. Тогда приходим голосование. Слово Сергею Сергеевичу

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н., Патрушев Сергей Сергеевич:

Предлагаю в счетную комиссию Артемьева Александра Викторовича, Харитонов Юрия Викторовича и Яровую Ольгу Ивановну. Кто за такую комиссию, кто против? Воздержался? Единогласно. Комиссия может приступить к голосованию.

Член диссертационного совета – д.х.н., Яровая Ольга Ивановна.

Уважаемые коллеги разрешите огласить вам результаты счетной комиссии. В состав комиссии вошли Яровая О.И., Артемьев А.В. и Харитонов Ю.В. Присутствовали на заседании 22 члена диссертационного совета, в том числе, докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации – 10. Роздано 22 бюллетеня, осталось не розданных

бюллетеней 4, оказалось в урне 22 бюллетеня. Результаты голосования: за – 22, против – 0, недействительных - 0,

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Кто за то, чтобы утвердить протокол? Против? Единогласно. Поздравляю! Так, по заключению. Алексей Васильевич, хорошо внимательно читает.

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

Должен читать. У меня два замечания есть. Первое: я понимаю, что выписка проекта составлялась довольно давно, но к этому моменту кое-что поменялось. Вот на первой странице написано с сентября 2020 года по настоящее время обучается в аспирантуре НГУ. Дело в том, что к настоящему моменту она уже окончила аспирантуру. Более того, неделю назад успешно защитила выпускную квалификационную работу в университете с оценкой «отлично». Я не знаю, на нынешний момент числится ли она в аспирантуре, но в любом случае это надо уточнить и при необходимости внести изменения. Второе: вот на последней странице есть фраза опубликованных материалов высокорейтинговых научных журналов. Журналы, относящиеся к третьему квартилю, не относят к высокорейтинговым. Это надо изменить.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Да, международный журнал.

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

Поэтому я предлагаю фразу высокорейтинговых научных журналов заменить на профильных международных научных журналов. И все будет в порядке.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН, Волчо Константин Петрович:

Да, да. Согласен. Так, еще замечания есть? Так, если нет, кто за то, чтобы принять заключение предложенное Алексеевичем Васильевичем? Против? Воздержались? Единогласно.

Председатель диссертационного совета, д.х.н., профессор РАН

Учёный секретарь диссертационного совета, к.х.н.



Волчо К. П.

Патрушев С. С.