

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.049.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.

Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ

АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03.04.2015 № 2

О присуждении Малыхину Евгению Васильевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Ароматические нуклеофильное замещение в среде жидкого аммиака: синтезы, механизмы реакций, приложения» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 19 декабря 2014 г., протокол № 7 диссертационным советом Д 003.049.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 9, Приказ № 714/нк от 02 ноября 2012 года.

Соискатель ст.н.с., доцент по специальности Малыхин Евгений Васильевич, 1952 года рождения, работает в должности руководителя группы функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

В 1974 году соискатель окончил Новосибирский государственный университет, факультет естественных наук, с 1976 работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Нуклеофильное гидроксирование ароматических нитросоединений в среде жидкого аммиака» защитил в 1986 году, в специализированном диссертационном совете Д002.42.01, созданном на базе Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный консультант – Штейнгарц Виталий Давыдович, доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

1. Шаинян Баграт Арменович, РФ, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией (г. Иркутск)
2. Юсубов Мехман Сулейман оглы, РФ, доктор химических наук, профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, заведующий кафедрой (г. Томск)
3. Адонин Николай Юрьевич, РФ, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург) (заключение составлено Бургарт Яниной Валерьевной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории фторорганических соединений института органического синтеза УрО РАН) в своем положительном заключении указала, что диссертационное исследование является завершенной научно-квалификационной работой, в которой раскрыты и систематически проработаны новые фундаментальные и практические аспекты процесса нуклеофильного ароматического замещения в среде жидкого аммиака.

Соискатель имеет 65 опубликованных работ по теме диссертации общим объемом 9.5 печатных листа, в том числе 29 статей в научных журналах, которые включены в перечень российских и международных рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Соискателю выдано три патента Российской Федерации, 32 работы опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Официальные оппоненты – специалисты в области органического синтеза, химии фторорганических соединений и механизмов органических реакций. В ведущей организации проводятся известные во всем мире исследования по химии органических соединений фтора и созданию перфторполиэфирных материалов, по разработке оригинальных подходов к синтезу гетероциклов, основанные на реакциях нуклеофильного присоединения, нуклеофильного замещения водорода и *кине*-замещения.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Малыхин Е.В., Штейнгарц В.Д. Замещение атома водорода в ароматическом кольце оксигруппой при взаимодействии нитронафталинов с супероксидом калия // Журн. Орг. Хим. – 1981. – Т. 17. – № 11. – С. 2402–2410.
2. Малыхин Е.В., Колесниченко Г.А., Штейнгарц В.Д. О механизме и ориентации гидроксирования *n*-замещенных нитробензолов гидроокисью калия // Журн. Орг. Хим. – 1985. – Т. 21. – № 6. – С. 1150–1159.
3. Politanskaya L., Malykhin E., Shteingarts V. The Influence of Nucleophile Substituents on the Orientation in the Reaction between 2,4-Difluoronitrobenzene and Lithium Phenoxides in Liquid Ammonia // Eur. J. Org. Chem. – 2001. – № 2. – P. 405–411.
4. Vaganova T.A., Kusov S.Z., Rodionov V.I., Shundrina I.K., Sal'nikov G.E., Mamatyuk V.I., Malykhin E.V. Amination of octafluoronaphthalene in liquid ammonia. 2,6- and 2,7-Diaminohexafluoronaphthalenes selective preparation // J. Fluor. Chem. – 2008. – V. 129. – P. 253–260.

5. Vaganova T.A., Shundrina I.K., Kusov S.Z., Karpova E.V., Bagryanskaya I. Yu., Malykhin E.V. Synthesis and characterization of the first perfluoroaromatic polyimide of the AB-type // J. Fluor. Chem. – 2012. – V. 135. – P. 129-136.

Вклад Малеыхина Е.В. в эти работы заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных данных и определении направлений исследования, планировании и постановке всех экспериментальных работ. Химический эксперимент в работе 1 выполнен Малеыхиным Е.В., в работе 2, 3 – Политанской Л.В., Колесниченко Г.А. и Малеыхиным Е.В. В работах 4,5 химический эксперимент выполнен к.х.н. Вагановой Т.А., к.х.н. Кусовым С.З., к.х.н. Шундриной И.К. и к.х.н. Родионовым В.И.

На диссертацию и автореферат поступило 6 положительных отзывов с высокой оценкой работы и один отзыв, ставящий под сомнение квалификацию автора как химика экспериментатора. Положительные отзывы: 1) отзыв д.х.н., проф. В.Н. Одинокова и чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. У.М. Джемилева, ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН; 2) чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. В.И. Бухтиярова, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; 3) академика Польской АН, проф. Мечислава Макоши; 4) д.х.н., проф. Мороза А.А., декана химического факультета Кемеровского государственного университета; 5) д.х.н., проф. кафедры химии Югорского государственного университета Клименко Л.С.; 6) д.х.н., проф. Бодоева Н.В., гл.н.с. ФГБУН Научно-исследовательский институт биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича. Вопросы и замечания. 1) Соискатель никак не комментирует влияние времени реакции на соотношение продуктов аминдефторирования 47-51; в чем причина снижения выхода продукта 51 в реакции при 210 °С (стр. 11, к табл. 1). 2) вывод № 1 представляется слишком общим.

Отзыв д.х.н., в.н.с. Л.А. Шундрина, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН. Вопросы и замечания. 1) Название раздела 4.2 «Термодинамические аспекты ориентации в реакциях 2,4-дифторнитробензола с замещенными фенолями лития» не удачно, поскольку

термодинамика реакций не изучалась, а речь идет об исследованиях изменений активационных параметров, определяемых из температурной зависимости *орто*- и *пара*-замещения. 2) разности активационных параметров реакции 156 с фенолятами лития (табл. 40, стр. 163 и табл. 46, стр.173) определены, как отмечает автор (стр.164), методом наименьших квадратов по температурным зависимостям величин отношения (о/п). Однако, в табл. 39, 45 и в табл. 6, 11 автореферата представлены лишь две температурных точки, для которых, очевидно, построение статистически достоверной регрессии не возможно. 3) Результаты статистического анализа данных температурных зависимостей показывают, что приведенные в диссертации и автореферате разности активационных параметров рассматриваемых реакций рассчитаны не корректно. 4) Некоторые опечатки.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана концепция осуществления реакций нуклеофильного ароматического замещения нитроаренов и полифтораренов(гетаренов) в среде жидкого аммиака, позволившая выявить качественно новые закономерности в этой области и ввести в практику органического синтеза способы получения целого ряда ценных веществ. Изучены возможности жидкого аммиака в реакциях ароматического нуклеофильного замещения S_NAr и S_NAr_H типов. Показаны преимущества жидкого аммиака как растворителя и реагента по сравнению с водным аммиаком для аминодефторирования полифторбензола, полифторнафталина и полифторпиридина. Установлена важная роль жидкого аммиака как безводного растворителя в реакции гидроксирования нитроаренов щелочью и кислородом с замещением водорода (S_NAr_H). С помощью меченых атомов (кислород ^{18}O) изучен механизм введения гидроксигруппы в ароматическое кольцо замещением атомов водорода в производных ряда нитробензола и 1-нитронафталина. Наряду с реагентом щёлочь-кислород в качестве агентов гидроксирования по связи C-H нитроаренов предложены оксиды калия (K_2O_2 и KO_2), легко получаемые в жидком аммиаке *in situ*. Выявлена зависимость направления гидроксирования производных

нитробензола (замещение атома водорода и нуклеофугной группы) щелочью от природы и положения заместителей в ароматическом кольце и присутствия молекулярного кислорода. Разработан способ получения алкиловых эфиров нитрофенолов и бис-нитрофениловых эфиров гликолей замещением атома хлора в *орто*- и *пара*-нитрохлорбензолах при совместном действии спиртов или гликолей и щелочи в среде жидкого аммиака. Базовые продукты аминодифторирования полифтораренов использованы в синтезе высокофторированных ароматических полиимидов. Осуществлен дизайн новой группы объектов для инженерии кристаллов – водородносвязанных ансамблей полифтоарилендиаминов с краун-эфиром – и изучены закономерности влияния строения диаминов на супрамолекулярную архитектуру и свойства сокристаллов.

Теоретическая значимость исследования основана на том, что в работе установлены новые фундаментальные аспекты ароматического нуклеофильного замещения S_NAr и S_NAr_H типов в среде жидкого аммиака, получены новые данные о механизме и ориентации нуклеофильного гидроксид- и алкоксилирования нитроаренов, аминирования полифтораренов.

Значение полученных результатов исследования для практики подтверждается тем, что разработаны технологические способы синтеза полифторарилендиаминов, 2,6-дифтортолуола и синтонов на его основе, полифторированных полиимидов.

Для экспериментальной работы использованы современное сертифицированное оборудование и физико-химические методы исследования, приведены полные спектральные и аналитические характеристики новых соединений, а полученные результаты находятся в согласии с существующими теоретическими представлениями.

Достоверность результатов исследования не вызывает сомнений, что подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в научных журналах, на международных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в теоретическом обосновании задач исследования, определении характера необходимых химических экспериментов и непосредственном участии во всех этапах исследования: получение ряда

экспериментальных данных, обработка и интерпретация экспериментальных данных и подготовка основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается последовательным изложением материала и взаимосвязью выводов с поставленными задачами.

На заседании 03.04.2015г. диссертационный совет принял решение присудить Малахину Евгению Васильевичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, участвовавших в заседании, из них 17 докторов наук по специальности «02.00.03 – Органическая химия», из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 14 человек, против присуждения учёной степени – 2, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета
д.х.н. профессор

И.А. Григорьев

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., профессор
03.04.2015 г.

Э.Э. Шульц

