

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

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Васильев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Трифонова Алексея Леонидовича на тему: « α , α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

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

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

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Д.х.н., профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО СПбГЛТУ им. С.М. Кирова

 А.В. Васильев

Собственноручную подпись
Васильев А.В.
Ф.И.О.
Управление по кадрам
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С.М. Кирова»
удостоверяет
Венюстикова О.А.
« 09 » 08 2024



«09» августа 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Трифонова Алексея Леонидовича
 « α,α -Дифторированные фосфониевые соли:
 получение и синтетическое использование»
 по специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Васильев Александр Викторович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	СПбГЛТУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Институт химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности
Почтовый индекс, адрес организации	194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5, 2 учебное здание
Веб-сайт	https://spbftu.ru/
Телефон	8 (812) 217-93-72
Адрес электронной почты	aleksvasil@mail.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Generation and NMR study of short-lived and reactive trifluoroalkyl carbocations of the α-halogenothiophene series in Brønsted superacids: reactions of the cations with arenes. Journal of Organic Chemistry, 2020, V. 85, N. 9, P. 5872-5883.</p> <p>2. Lozovskiy S.V., Vasilyev A.V. Catalyst-free preparation of perfluoroalkyl-phosphoryl substituted furans from 1-perfluoroalkyl 1,3-diketones in two steps. Advanced Synthesis and Catalysis, 2020, V. 362, N. 15, P. 3121-3125.</p>

3. Zerov A.V., Boyarskaya I.A., Khoroshilova O.V., Lavrentieva I.N., Slita A.V., Sinegubova E.O., Zarubaev V.V., Vasilyev A.V. TfOH-promoted reactions of TMS-ethers of CF₃-pentenynes with arenes. Synthesis of CF₃-substituted pentenyne, indenones, and other carbocyclic structures. *Journal of Organic Chemistry*, 2021, V. 86, N. 2, P. 1489-1504.
4. Zalivatskaya A.S., Golovanov A.A., Boyarskaya I.A., Kruykova M.A., Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Triflic acid promoted transformations of linear-conjugated enynes and their reactions with arenes. Synthesis of dihydropyranones, conjugated dienones, and indanes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, N. 18, P. 2634-2649.
5. Khoroshilova O.V., Vasilyev A.V. Synthesis of 1-trifluoromethylindanes and close structures. *Organics*. 2021, V. 2, No. 4, P. 348-364.
6. Gorbunova Y., Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. AlBr₃-Promoted stereoselective anti-hydroarylation of the acetylene bond in 3-arylpropynenitriles by electron-rich arenes: synthesis of 3,3-diarylpropenenitriles. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2021, V. 17, P. 2663-2667.
7. Khoroshilova O.V., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. Synthesis of α -(trifluoromethyl)styrenes and 1,3-di(trifluoromethyl)indanes via superelectrophilic activation of TMS-ethers of (trifluoromethyl)benzyl alcohols in Brønsted acids. *Journal of Organic Chemistry*. 2022, V. 87, N. 23, P. 15845-15862.
8. Sokolov V.A., Golushko A.A., Boyarskaya I.A., Vasilyev A.V. Cyclization of 1-aryl-4,4,4-trichlorobut-2-en-1-ones into 3-trichloromethylindan-1-ones in triflic acid. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 2023, V. 19, P. 1460-1470.
9. Khoroshilova O.V., Borovkova K.E., Nikiforova L.R., Salmova J.V., Taraskin A.O., Spiridonova D.V., Vasilyev A.V. TfOH-promoted multichannel transformations of trifluoromethyl side chain substituted thiophene and furan families to access antimicrobial agents.

	<p>New Journal of Chemistry. 2023, V. 47, N. 39, P. 18492-18516.</p> <p>10. Kalyaev M.V., Ryabukhin D.S., Vasilyev A.V. Oxidative monofluorination of 1,4-diiodo(dibromo)-2,3,5,6-tetramethylbenzenes in the system PbO₂-HF-Py-CH₂Cl₂. Russian Journal of Organic Chemistry. 2024, V. 60, No. 1, P. 56-60.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по	Не являюсь

опубликованным работам по
теме диссертационного
исследования?

/ А.В. Васильев

Собственноручную подпись
Васильев А.В.
Ф.И.О.
Управление по вопросам образования
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С.М. Кирова»
удостоверяет
Велостяжко А.В.
« 09 » 08



«09» августа 2024 г.

Отзыв официального оппонента

доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича
на диссертационную работу Трифонова Алексея Леонидовича
« α,α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Фторорганические соединения обладают практическими значимыми свойствами, такими как липофильность, биодоступность, что обуславливает их использование в качестве разнообразных биологически активных препаратов в медицине, ветеринарии, агрохимии и др. областях. В связи с этим *актуальность диссертационной работы* Трифонова А.Л. обусловлена важностью разработки методов синтеза новых фторсодержащих веществ, в частности, имеющих в своей структуре диформетиленовую группу CF_2 .

В данной работе главная синтетическая стратегия заключается в использовании α,α -дифторированных фосфониевых солей в качестве источника CF_2 -синтона для введения его в молекулы органических веществ.

В очень объемном литературном обзоре диссертации подробно рассмотрены вопросы, касающиеся использования в органическом синтезе фторированных фосфониевых солей, таких как трифенилфосфонидифторацета и др., для введения фторсодержащих фрагментов в структуры органических веществ. Проанализированы литературные данные по ионным и свободно-радикальным реакциям с участием разнообразных фторированных фосфониевых солей. Продемонстрирована высокая эффективность таких синтетических подходов для получения новых фторорганических веществ, содержащих различные функциональные и структурные группы. Отмечается, что фторированные фосфониевые соли могут выступать в качестве синтетических эквивалентов дифторкарбена, диформетильного аниона или диформетильного радикала, в зависимости от условий реакции. Это позволяет проводить направленный синтез новых фторированных производных заданного строения. На основании анализа литературных данных диссертант делает обоснованный вывод о перспективности использования фторированных фосфониевых солей в органическом синтезе. При этом синтетический потенциал этих субстратов далеко не исчерпан. Следует ожидать новых открытий в этой области, что и было прекрасно продемонстрировано в диссертационной работе Трифонова А.Л.

В первой части диссертации приведены данные по синтезу *гем*-дифторалкилированных гетероциклов рядов пиридина, хинолина и изохинолина. Первоначально путем взаимодействия *O*-метилированных производных соответствующих *N*-оксидов гетероциклов с источником дифторкарбена, генерируемым из трифенилфосфина и (бромдифторметил)триметилсилана, получены фторированные фосфониевые соли гетероциклов. Далее из последних синтезированы целые серии новых фторсодержащих гетероциклов.

Во второй части диссертации Трифоновым А.Л. описан синтез терминальных *гем*-дифторенаминов на основе реакций различных хлориминиевых катионов с источником дифторкарбена. Дополнительно синтетический потенциал дифторенаминов продемонстрирован в их реакциях с разными реагентами, приводящими к новым соединениям.

Третья часть работы посвящена разработке элегантных способов введения тиоцианатной группы в структуры органических веществ путем замещения фосфониевой группы в фторированных фосфониевых солях.

В четвертой части диссертации представлены реакции трифенилфосфонидифторацетата (как источника дифторметилтрифенилфосфорана) с такими гетероатом-центрированными электрофилами, как молекулярные бром, йод, *N*-хлорсукцинимид, сульфенил- и селенилхлориды. Данные взаимодействия приводят к образованию соответствующих *N*-гетероатомных производных дифторированных фосфониевых солей.

Пятая, заключительная часть диссертации, посвящена изучению реакций (иоддифторметил)трифенилфосфониевых солей с алкенами в условиях фотохимического генерирования катион-радикала данной фосфониевой соли. В результате такого превращения получают труднодоступные продукты иододифторметилирования двойной связи углерод-углерод исходных алкенов. Эта часть работы имеет дальнейший мощный синтетический потенциал, т.к. подобные катион-радикалы можно вовлекать в не исследованные ранее конструктивные реакции формирования новой связи углерод-углерод.

Полученные в диссертационной работе вещества надежно охарактеризованы спектральными данными: ЯМР, РСА, масс-спектрометрия. Для многих исследуемых превращений диссертантом предложены обоснованные механизмы реакций.

Следует особо отметить, что зачастую многостадийные реакции были реализованы Трифионовым А.Л. одnoreакторным методом, не требующим выделения промежуточных продуктов реакций. При этом многие реакции были проверены на больших (в несколько грамм) загрузках реагентов и было показано получение целевых веществ с высокими выходами.

В результате выполненного исследования автором диссертации синтезирована целая серия новых различных фторированных органических веществ, имеющих высокий потенциал практического применения в химии, биологии, медицине, материаловедении.

Научная новизна и теоретическая значимость диссертации состоит в разработке новых методов синтеза труднодоступных CF_2 -содержащих органических соединений на основе превращений различных α,α -дифторированных фосфониевых солей, генерируемых из азинов, α -хлориминиевых катионов, нитронов и пр.; а также в обосновании механизмов этих сложных исследуемых процессов.

Практическая значимость диссертационного исследования заключается в получении широкого ряда новых *gem*-дифторзамещенных производных рядов пиридина, хинолина, изохинолина, α,α -дифторенаминов, функционально замещенных тиоцианатов, иодсодержащих производных и др. фторированных веществ. Полученные соединения представляют большое значение для медицинской химии, т.к. следует ожидать проявление ими различных видов биологической активности.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и *обоснованность сделанных выводов* обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение физико-химических методов анализа.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 6 конференциях и представлены в 11 публикациях, включая 5 статей в химических журналах, две из которых опубликованы в высокорейтинговом журнале первого квартиля Organic Letters.

По диссертации имеются следующие *вопросы и замечания*.

1. Как автор диссертации может объяснить региоселективное образование только продуктов α -замещения по отношению к гетероциклическому атому азота – фосфониевых солей 2 – при взаимодействии метиловых эфиров N-оксидов с дифторкарбеном (стр. 67-69 диссертации).

2. Автор диссертации не приводит схему для механизма фотокаталитических реакций фосфониевых солей **2** приводящих к получению веществ **6** и **7** (стр. 71-72 диссертации). Какие промежуточные частицы образуются в этих реакциях, на каких стадиях происходит генерирование новой связи углерод-углерод при получении веществ **7**?

3. Вопрос по поводу механизма образования веществ **31** через катион-радикал **29**. Не пытался ли автор зафиксировать промежуточное образование катион-радикала **29** методом спектроскопии ЭПР? Для подтверждения генерирования в реакционной системе такого катион-радикала была проведена его реакция с ТЕМРО, при этом зафиксировано получение аддукта **A**, однако в диссертации не приводятся спектральные характеристики последнего. Не пытался ли автор целенаправленно получить аддукт **A** в реакции фосфониевой соли с ТЕМРО без алкена?

4. В диссертации и автореферате имеется ряд некорректных выражений. Например, «против НКЭ» (стр. 97 диссертации), правильнее будет «относительно НКЭ».

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Трифонов А.Л. выполнил актуальное, многоплановое и объемное научное исследование в области химии фторорганических соединений, имеющее большое значение не только для органической химии, но и для медицинской химии и биологии, учитывая биологически активные свойства фторсодержащих веществ.

С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами органического синтеза и химии фторорганических соединений: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Уральский федеральный университет и др.

В работе содержится *решение задачи*, существенной для органического синтеза в области химии фторированных производных, а именно разработаны новые методы синтеза фторорганических соединений на основе разнообразных превращений α,α -дифторированных фосфониевых солей.

Диссертация Трифонова А.Л. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны новые методы получения *гем*-дифторметилсодержащих производных, представляющих большое

практическое значение для медицины и биологии. Это позволяет классифицировать данную диссертационную работу как серьезное научное достижение в области органического синтеза.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертация Трифонова Алексея Леонидовича на тему: « α, α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Трифонов Алексей Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии, директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности СПбГЛТУ им. С. М. Кирова
Васильев Александр Викторович



12 августа 2024 г.

Контактные данные:

Телефон: +7 905-254-5309

E-mail: aleksvasil@mail.ru

Специальности, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы:

194021, г. Санкт-Петербург, Институтский переулок, д. 5Б.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова».

Телефон: +7 (812) 217-92-46

E-mail: public@spbftu.ru

Собственноручную подпись	
<i>Васильев Александр Викторович</i>	
Ф.И.О.	
Управление по кадрам	
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»	
удостоверяет	
<i>Владислав Николаевич</i>	
« 12 »	08 2024 г.

