

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
**ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 12.02.2025 г. № 2

О присуждении Платонову Дмитрию Николаевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Новый класс стабильных антиароматических анионов на основе электронодефицитных полизамещенных циклогептатриенов: синтез, свойства и химические превращения» по специальности 1.4.3. - Органическая химия принята к защите 6 ноября 2024 г., протокол № 51, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), деятельность которого возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Платонов Дмитрий Николаевич 1969 года рождения, в 1992 году окончил с отличием Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, диплом с отличием № 540608. В 2012 году защитил в ИОХ РАН кандидатскую диссертацию по специальности 02.00.03 – Органическая химия (диплом кандидата наук ДКН № 163521, приказ ВАК от 23 июля 2012 г. № 472/нк-7). В настоящее время работает с.н.с в лаборатории химии diaзосоединений №6 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии diaзосоединений № 6 ИОХ РАН; **научный консультант** — Томилов Юрий Васильевич, профессор, д.х.н., заведующий лабораторией химии diaзосоединений № 6 ИОХ РАН.

Официальные оппоненты:

Белоглазкина Елена Кимовна, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией биологически активных органических соединений (БАОС) химического факультета ФГБОУ ВО Московский государственный университет им. Ломоносова;

Травень Валерий Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,;

Колдобский Андрей Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории тонкого органического синтеза (ЛТОС) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный университет (Институт химии) в своем **положительном заключении**, подписанном Н.В. Ростовским (доктор химических наук, профессор с возложением обязанностей заведующего Кафедрой органической химии СПбГУ) и М.С. Новиковым (доктор химических наук, профессор Кафедры органической химии СПбГУ) указали, что диссертационная работа Д.Н. Платонова по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а ее автор, Платонов Дмитрий Николаевич, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза и химии непредельных карбоциклов.

На автореферат поступило 3 положительных отзыва от: 1) академика РАН, д.х.н. М.С. Юнусова (профессор, главный научный сотрудник лаборатории биоорганической химии и катализа УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа) и к.х.н. Цыпышевой И.П. (старший научный сотрудник лаборатории биоорганической химии и катализа УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа), 2) д.х.н. Д.С. Перекалина (заведующий лабораторией №133 ФГБУН ИЭОС РАН, г. Москва), 3) д.х.н. проф. Климочкина Ю.Н. (заведующий кафедрой органической химии Самарского государственного технического университета). Замечаний по работе нет, вопрос относится к еще одному варианту синтеза целевых соединений. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. Вацадзе С.З. (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н. Верещагин А.Н. (заведующий лабораторией химии углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова № 21 ИОХ РАН), д.х.н. Васильев А.А. (в.н.с. лаборатории тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11 ИОХ РАН), д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю. (заведующий лабораторией химии органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н. Кононов Л.О. (заведующий лабораторией гликохимии № 23).

Соискатель имеет **49** опубликованных работ, в том числе **37 публикаций по теме диссертации**, из которых **26 статей в рецензируемых журналах** и 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Tomilov Yu.V., Synthesis and properties of stable 1,2,3,4,5,6,7-heptamethoxy-carbonyl cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium and its reactions

with electrophilic reagents / Yu.V. Tomilov, D.N. Platonov, R.F. Salikov, G.P. Okonnishnikova // *Tetrahedron* – 2008. – V. 64. – No. 44. – P. 10201–10206.

2. Tomilov Yu.V., Synthesis of substituted nortrop-2-enes and 3-vinylpyridin-2-ones via reaction of 1,2,3,4,5,6,7-heptamethoxycarbonylcycloheptatriene with primary amines / Yu.V. Tomilov, D.N. Platonov, G.P. Okonnishnikova // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – V. 50. – No. 40. – P. 5605–5608.

3. Платонов Д.Н., Восстановление двойных связей в гептаметиловом эфире цик-логептатриен-1,2,3,4,5,6,7-гептакарбонической кислоты / Платонов Д.Н., Оконнишникова Г.П., Саликов Р.Ф., Томилов Ю.В. // *Изв. АН. Сер. хим.*, - 2009. - № 11. - С. 2214–2218.

4. Tomilov Yu.V., Synthesis of substituted 2-alkyl-5-hydroxy-1-oxo-1,2-dihydroisoquinolines and their new condensed structures / Yu.V. Tomilov, D.N. Platonov, G.P. Okonnishnikova // *Mendeleev Commun.* – 2010. V. 20. – No. 2. – P. 83–85.

5. Томилов Ю.В., N-Замещенные гепта(метоксикарбонил)-3а,7а-дигидроиндазолы как новые источники генерирования нитрилиминов / Томилов Ю.В., Платонов Д.Н., Оконнишникова Г.П., Нефедов О.М. // *Изв. АН. Сер. хим.*, - 2010. - № 7. - С. 1357–1362.

6. Tomilov Yu.V., Reaction of 1,2,3,4,5,6,7-(heptamethoxycarbonyl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium with tropylium tetrafluoroborate to form cage structures / Yu.V. Tomilov, D.N. Platonov, E.V. Shulishov, G.P. Okonnishnikova // *Tetrahedron* – 2013. – V. 69. – No. 33. – P. 6855–6860.

7. Platonov D.N., A novel and unusual reaction of 1,2,3,4,5,6,7-hepta(methoxycarbonyl)cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl potassium with organic azides / D.N. Platonov, G.P. Okonnishnikova, R.A. Novikov, K.Yu. Suponitsky, Yu.V. Tomilov // *Tetrahedron Lett.*, – 2014. – V. 55. – No. 15. – P. 2381–2384.

8. Tomilov Yu.V., Reactions of poly(methoxycarbonyl)-substituted cycloheptatrien-1-yl and (N-mesyaminoethenyl)cyclopentadienyl anions with some aromatic cations / Yu.V. Tomilov, D.N. Platonov, E.V. Shulishov, G.P. Okonnishnikova, A.A. Levina // *Tetrahedron* – 2015. – V. 71. – No. 9. – P. 1403–1408.

9. Платонов Д. Н., Галогенпроизводные гепта(метоксикарбонил)-циклогептатриена / Д. Н. Платонов, Г. П. Оконнишникова, А. А. Левина, Ю. В. Томилов // Изв. АН. Сер. хим., - 2015. - № 1. - С. 241–245.
10. Platonov D.N., Synthesis of 1,2,3,4,5,6,7-Heptasubstituted Cycloheptatrienes through Cycloaddition Reactions of Substituted Cyclopentadienones / D.N. Platonov, A.Yu. Belyy, I.V. Ananyev, Yu.V. Tomilov // Eur. J.Org.Chem. – 2016. – V. 23. – P. 4105–4110.
11. Platonov D.N., Synthesis and UV-vis spectra of a new type of dye via a decarboxylative azo coupling reaction / D.N. Platonov, G.P. Okonnishnikova, R.F. Salikov, Yu.V. Tomilov // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – No. 38. – P. 4311–4313.
12. Belyy A.Yu., A New Simple Procedure for the Synthesis of Heptamethyl Cyclohep-ta-1,3,5-triene-1,2,3,4,5,6,7-heptacarboxylate / A.Yu. Belyy, D.N. Platonov, R.F. Salikov, A.A. Levina, Yu.V. Tomilov // Synlett. – 2018. – V. 29. – P. 1157–1160.
13. Salikov R.F., Synthesis of 1,2,3,4,5-Penta(methoxycarbonyl)cyclopentadienides through Electrocyclic Ring Closure and Ring Contraction Reactions / Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Belyy A.Yu., Tomilov Y.V. // European Journal of Organic Chemistry, - 2018. - Vol. 2018. - No. 36. - P. 5065-5068.
14. Belyy A.Yu., Synthesis of Diazanorcaradienes and 1,2-Diazepines via the Tandem [4+2]-Cycloaddition/Retro-[4+2]-Cycloaddition Reaction between Methoxycarbonylcyclopropenes and Dimethoxycarbonyltetrazine / A.Yu. Belyy, A.A. Levina, D.N. Platonov, R.F. Salikov, M.G. Medvedev, Yu.V. Tomilov // Eur. J.Org.Chem. – 2019. – V. 26. – P. 4133–4138.
15. Salikov R.F., Synthesis and TD-DFT investigation of arylhydrazonocyclopentadiene dyes / Salikov R.F., Trainov K.P., Platonov D.N., Davydov D.A., Lee S., Gerasimov I.S., Medvedev M.G., Levina A.A., Belyy A.Y., Tomilov Y.V. // Dyes and Pigments, - 2019. - T. 161. - P. 500-509.

16. Trainov K.P., Push-pull molecules bearing a hydrazonocyclopentadiene acceptor moiety: from the synthesis to organic photovoltaic applications / Trainov K.P., Salikov R.F., Luponosov Y.N., Savchenko P.S., Mannanov A.L., Ponomarenko S.A., Platonov D.N., Tomilov Y.V. // *Mendeleev Communications*, - 2019. - Vol. 29. - No. 3. - P. 304-306.

17. Trainov K.P., Synthesis of chromophores based on the hydrazinylidene cyclic acceptor moieties via the reaction of organolithium reagents with diazo compounds / Trainov K.P., Litvinenko V.V., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Y.V. // *Dyes and Pigments*, - 2019. - Vol. 170. - P. 107589.

18. Belyy A.Yu., Electron deficient 5-hydroxy-1,2-dihydroisoquinolin-1-ones – A new class of fluorescent dyes with large Stokes shifts / A.Y. Belyy, D.N. Platonov, R.F. Salikov, K.P. Trainov, M.G. Medvedev, Yu.N. Luponosov, E.A. Svidchenko, Yu.V. Tomilov // *Dyes and Pigments* – 2021. – V. 187. – No. 109107.

19. Trainov K.P., Electron deficient cyclopentadienolate in the synthesis of chromophores with mono- and poly-cyclic hydrazonocyclopentadiene acceptor moieties / Trainov K.P., Chechekina O.G., Salikov R.F., Platonov D.N., Tomilov Y.V. // *Dyes and Pigments*, - 2021. - Vol. 187. - P. 109132.

20. Khitrov M.D., A unique small molecule class of fluorophores with large Stokes shift based on the electron deficient 9-methoxypyrroloisoquinolinetriene core / M.D. Khitrov, D.N. Platonov, A.Yu Belyy, K.P. Trainov, Ju.A. Velmiskina, M.G. Medvedev, R.F. Salikov, Yu.V. Tomilov // *Dyes and Pigments* – 2022. – V. 203. – No. 110344.

21. Salikov R.F. Superphotoacidic properties and pH-switched Stokes shifts in electron-deficient 5-hydroxyisoquinolone derivatives / R.F. Salikov, A.Yu. Belyy, K.P. Trainov, J.A. Velmiskina, M.G. Medvedev, V.M. Korshunov, I.V. Taydakov, D.N. Platonov, Yu.V. Tomilov // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* – 2022. –V. 467. 113808

ПОСТАНОВИЛИ

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

созданы оригинальные методы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов и их стабильных 'антиароматических' анионов, определивших новое направление в химии непредельных семичленных карбоциклов, связанное, прежде всего, со специфической реакционной способностью аниона гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена (ГМЦГ), обуславливающего в силу его строения реакции как с электрофильными, так и нуклеофильными реагентами, не характерные для других известных циклогептатриенов;

разработаны селективные методы восстановления двойных связей ГМЦГ; при этом каталитическое гидрирование его в присутствии Pd/C приводит к восстановлению одной или двух двойных связей, причем соответствующий циклогептен получается исключительно в виде изомера с цисоидным расположением пяти сложноэфирных заместителей при насыщенных атомах углерода; с другой стороны, **установлено**, что под действием боргидрида натрия процесс сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием исключительно бицикло[3.2.0]гепт-2-еновой структуры;

на основе азосочетания аниона ГМЦГ с ионами арил- и циклопропилдiazония **синтезированы** *N*-замещенные 3а,7а-дигидроиндазолгептакарбоксилаты – новые источники генерирования (метоксикарбонил)нитрилиминов, вступающих в реакции (3+2)-циклоприсоединения с непредельными соединениями;

изучено взаимодействие аниона ГМЦГ с органическими азидами, протекающее с сужением цикла и генерированием β-аминовинилциклопентадиенильных анионов, которые в результате последующего декарбоксилирующего азосочетания с солями арилдiazония позволяют синтезировать гидразоны аминovinилциклопентадиенов, проявляющих интенсивное поглощение в видимой области, что указывает на

их возможный потенциал в органических солнечных элементах, сенсibilизированных красителями;

на основе взаимодействия аниона ГМЦГ с аминами, анилинами и гидразидами карбоновых кислот **разработаны** оригинальные селективные методы получения производных нортропена, 3-винилпиридин-2-она и широкого ряда изохинолонов, оказавшихся рН-зависимыми флуоресцентными красителями;

разработаны оригинальные методы синтеза электронодефицитных гидразоноциклопентадиенов, являющихся DA-хромофорами и исследованы их оптические и фотовольтаические свойства.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что впервые проведено исследование методов синтеза и особенностей строения электронодефицитных циклогептатриенов и определены факторы, отвечающие за появление в них специфической реакционной способности. Установлено, что ключевую роль в этом вопросе играет способность данного типа циклогептатриенов образовывать стабильные формально антиароматические анионы, для чего необходимо наличие в молекуле 7-ми или 6-ти электроноакцепторных заместителей, обеспечивающих значение рKa меньше 9. При этом большая часть реакций протекает по каскадным вариантам, затрагивающим семичленный цикл с разрывом C–C связи (внутримолекулярные циклизации с участием как двойных связей, так и сложноэфирных групп). Значения рKa могут быть использованы для первичной оценки реакционной способности замещенных циклогептатриенов. Предложены механизмы образования целевых и побочных продуктов.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы две эффективные схемы синтеза электронодефицитных циклогептатриенов, заключающиеся в каскадной сборке семичленного цикла

из простых исходных соединений, в частности из бромида *N*-(метоксикарбонилметил)пиридиния и броммалеата с участием пиридина, или путем (3+4)-циклоприсоединения циклопропенкарбоксилатов или винилдиазоацетатов к 2,5-бис(метоксикарбонил)циклопентадиенонам. На основе циклопропенов и замещенных тетразинов был также синтезирован ряд diaзепинов, являющихся азааналогами электронодефицитных циклогептатриенов. Предложены критерии, объясняющие возможность нетривиального взаимодействия анионов ГМЦГ с нуклеофильными реагентами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

предложен набор методов и подходов, который можно рассматривать как оригинальный инструмент органического синтеза разнообразных карбо- и гетероциклических полифункционализированных соединений, в том числе веществ с практически значимыми свойствами (флуоресцентных красителей и DA-хромофоров);

разработан и внедрен в лабораторную практику новый вариант синтеза пента(метоксикарбонил)циклогептатриенида калия, являющегося исходным соединением для создания органокатализаторов, в том числе хиральных.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании с использованием методик, общепризнанных научным сообществом. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N и ^{19}F спектроскопии (в том числе двумерной), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), элементного анализа и рентгеноструктурного анализа (для монокристаллов и порошков) и оптической спектрофотометрии.

Идея базируется на обобщении и анализе литературных данных по синтезу, реакциям и свойствам замещенных циклогептатриенов и каскадным процессам с их участием.

Использованы ранее полученные результаты систематических исследований, осуществленных в Лаборатории химии diaзосоединений ФГБУН ИОХ РАН, посвященные реакциям илидов с diaзосоединениями. **Также использованы** современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstract Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в выборе темы работы, формулировке цели и конкретных задач исследования, поиске, анализе и систематизации литературных данных, выполнении значительной части синтетических экспериментов, обобщении и интерпретации полученных результатов. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по созданию новой методологии синтеза электронодефицитных циклогептатриенов и изучения их специфической реакционной способности. Работа характеризуется наличием внутренней логики, последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченности исследования, концептуальности и взаимосвязи выводов. Опубликованные в печати работы и автореферат в полной мере отражают основное содержание работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а

именно, в диссертации разработаны теоретические положения, которые можно квалифицировать как научное достижение: создано новое направление в химии электронодефицитных непредельных семичленных карбоциклов. В результате комплекса проведенных в работе исследований предложены оригинальные, регио- и хемоселективные подходы к синтезу как циклогептатриенов, так и карбо- и гетероциклических соединений, в том числе не известных ранее типов. Полученные результаты вносят существенный вклад в химию непредельных карбо- и гетероциклических соединений, а разработанные методологии открывают широкие возможности для синтеза новых или труднодоступных высоко функционализированных соединений, в том числе, красителей. На основании этого диссертационный совет принял решение присудить Платонову Дмитрию Николаевичу учёную степень доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.3 (02.00.03) – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета д.х.н.

А. Н. Верещагин

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

Подписи А.Н. Верещагина и Г.А.Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

12 февраля 2025 г.

