

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 КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 18.09.2024 г. № 32

О присуждении Трифонову Алексею Леонидовичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация « α,α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 18 июня 2024 г., протокол № 22 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), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Трифонов Алексей Леонидович 1997 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, диплом специалиста № 107718 0785568, регистрационный номер 1152. Прошёл обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 10 сентября 2020 года по 10 сентября 2024 года, выдана справка об обучении № 05 от 30 мая 2024 года. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), информатике (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории функциональных органических соединений №8 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН в Лаборатории функциональных органических соединений №8; **научный руководитель** — доктор химических

наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией функциональных органических соединений №8 ИОХ РАН — Дильман Александр Давидович.

Официальные оппоненты:

Васильев Александр Викторович (доктор химических наук, профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»).

Моисеев Сергей Константинович (доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией Тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской Академии Наук» (ИрИХ СО РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Рулёвым Александром Юрьевичем (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории галогенорганических соединений ИрИХ СО РАН) указала, что диссертационная работа А.Л. Трифонова по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями в Постановлениях Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426; 26.10.2023 г. № 1786), а ее автор, Трифонов Алексей Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата 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 синтеза фторорганических соединений и фотокаталитических процессов.

На автореферат поступило 2 положительных отзыва: от д.х.н. С.Н. Осипова (заведующий лабораторией экологической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук (ИНЭОС РАН)), от д.х.н. В.А. Осянина (профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и сводятся к неполноте описания одного из механизмов реакций и объяснения реакционной способности некоторых субстратов. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии №2 ИОХ РАН), д.х.н. А.М. Старосотников (в.н.с. лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18), к.х.н. В.О. Смирнов (н.с. лаборатории функциональных элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН), к.х.н. А.А. Таболин (с.н.с. лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем №9), д.х.н., проф. А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем №9 ИОХ РАН), д.х.н. В.В. Семенов (заведующий лабораторией медицинской химии №17 ИОХ РАН), чл.-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11 ИОХ РАН), д.х.н. Л.Л. Ферштат (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **14 публикаций**, в том числе **11 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **5 статей в рецензируемых журналах** и **6 тезисов докладов на научных конференциях**.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Interaction of difluoromethylene phosphobetaine with heteroatom-centered electrophiles / A. L. Trifonov, L. I. Panferova, V. V. Levin, A.D. Volodin, A.A. Korlyukov, A. D. Dilman // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – Т. 220. – С. 78-82.
2. Visible-Light-Promoted Iododifluoromethylation of Alkenes via (Phosphonio)difluoromethyl Radical Cation / A. L. Trifonov, L. I. Panferova,

V. V. Levin, V.A. Kokorekin, A. D. Dilman // *Organic Letters*. – 2020. – Т. 22. – № 6. – С. 2409-2413.

3. Trifonov, A. L. Synthesis of Difluoroalkylated Heteroarenes via Difluorocarbene / A. L. Trifonov, A. D. Dilman // *Organic Letters*. – 2021. – Т. 23. – № 17. – С. 6977-6981.

4. Lozhkin, G. A. Visible light-induced thiocyanation of gem-difluorinated phosphonium salts / G. A. Lozhkin, A. L. Trifonov, A. D. Dilman // *Mendeleev Communications*. – 2023. – Т. 33. – № 4. – С. 491-493.

5. Trifonov, A. L. gem-Difluoroolefination of Amides / A. L. Trifonov, A. D. Dilman // *Chemistry – A European Journal*. – 2023. – Т. 29. – № 70. – С. e202303144.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан новый подход к синтезу соединений, имеющих в своей структуре дифторметиленовый фрагмент, сочлененный с гетероатомными или углеводородными заместителями. Ключевая стадия процесса заключается во взаимодействии разнообразных карбо- и гетероцентрированных электрофилов с дифторметилентрифенилфосфораном ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CF}_2$) с образованием соответствующих дифторированных фосфониевых солей. **Продемонстрировано**, что связь С–Р в фосфониевых солях предоставляет широкие возможности для их дальнейшей функционализации по ионным и радикальным механизмам.

Показано, что на основании процесса взаимодействия дифторметилентрифенилфосфорана с *N*-метоксипиридиниевыми солями может быть получен ряд пиридил-замещенных дифторированных фосфониевых солей, дальнейшие ионные или радикальные трансформации которых приводили к дифторалкилированным пиридинам. **Продемонстрировано**, что большинство предложенных процессов могут быть с успехом проведены с использованием одnoreакторной схемы.

На основании реакции дифторметилентрифенилфосфорана с α -хлориминиевыми катионами **разработан** метод *гем*-дифторолефинирования амидов. Изучены свойства и реакционная способность продуктов данного превращения – *гем*-

дифторенаминов. **Показано**, что они могут выступать в качестве исходных соединений в синтезе ряда дифторалкилированных аминов.

Обнаружено, что в дифторированных фосфониевых солях, являющихся производными нитронов, при облучении реакционной смеси светом видимого диапазона фосфониевый фрагмент может быть заменен на тиоцианат. Данный процесс открывает доступ к *N*-метоксиаминам, несущим редкий и труднодоступный фрагмент CF_2SCN .

Синтезирован ряд дифторированных фосфониевых солей, являющихся продуктом взаимодействия дифформетилентрифенилфосфорана с гетероатом-центрированными электрофилами. Свойства и особенности строения фосфониевых солей были **исследованы** в том числе с использованием метода рентгеноструктурного анализа.

Показана возможность хемоселективной активации иододифформетильной фосфониевой соли ($[\text{Ph}_3\text{PCF}_2\text{I}]\text{OTf}$) при облучении светом видимого спектра в присутствии фотокатализатора. На основании данного процесса **разработан** метод радикального фотокатализируемого иододифформетилирования неактивированных терминальных алкенов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Исследованы особенности взаимодействий дифторированного фосфорана ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CF}_2$) как с карбо- так и с гетероатом-центрированными электрофилами приводящие к образованию дифторированных фосфониевых солей. Свойства и структурные особенности дифторированных фосфониевых солей были **изучены** при помощи современных методов физико-химического анализа: ЯМР, РСА и HRMS. Продемонстрировано, что реакционная способность фосфониевых солей позволяет получать широкий ряд новых дифторированных соединений в результате функционализации проводимой по связи С-Р.

Показано, что дифторированные фосфониевые соли могут вступать в реакции по ионным механизмам при основной активации, выступая в качестве синтетических аналогов дифторированных карбанионов в реакциях с электрофилами. Также **изучены** перспективные радикальные фотокаталитические процессы с участием фосфониевых солей. **Продемонстрировано**, что для

успешного одноэлектронного восстановления фосфониевых солей могут применяться как катализаторы на основе металлов, так и органические молекулы.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ;
- циклическая вольт-амперометрия;
- УФ-видимая спектроскопия;
- традиционные экспериментальные методы органической химии.

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

Предложены новые синтетические подходы к труднодоступным и ранее неопианным в литературе соединениям, имеющим с своей структуре дифторированный фрагмент. Благодаря реакционным свойствам дифторированных фосфониевых солей, выступающих в качестве ключевых промежуточных соединений в разработанных процессах, **получен** ряд дифторалкилированных пиридинов, *гем*-дифторенаминов, *N*-метоксиаминов с фрагментом CF_2SCN в структуре, а также продуктов иододифторметилирования неактивированных терминальных алкенов. Структура новых продуктов была подтверждена и описана с использованием современных физико-химических методов анализа. Выявлены оптимальные условия проведения процессов, установлены методы, позволяющие успешно выделить и очистить целевые соединения, а также изучены образующиеся в ходе реакций побочные продукты.

Показано, что большинство предложенных двустадийных процессов с участием дифторированных фосфониевых солей могут быть успешно проведены по однореакторной схеме, без выделения промежуточных соединений. Результативность данного подхода была продемонстрирована на примере как ионных, так и радикальных процессах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных в ходе диссертационного исследования химических соединений

проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по процессам, родственными обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме исследования, планировании и проведении описанных в диссертационной работе химических экспериментов, выделении, очистке полученных соединений, проведении физико-химических и спектральных методов анализа и интерпретации их результатов для доказательства строения и описания с их помощью полученных в ходе исследований веществ. Соискатель осуществлял подготовку материалов к публикации, участвовал в написании научных статей по выполненным исследованиям и проводил апробацию работ на конференциях.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработаны новые синтетические подходы к дифторированным соединениям через α,α -дифторированные фосфониевые соли, выступающие в качестве ключевых промежуточных соединений в предложенных методах. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426, 26.10.2023 г. №1786 и диссертационный совет принял решение присудить Трифонову Алексею Леонидовичу учёную

степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 13 докторов наук по специальности 1.4.3. – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 17, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

18 сентября 2024 г.

Председатель диссертационного совета,
Научный руководитель ИОХ РАН,
академик РАН

М.П. Егоров

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

Подписи М.П. Егорова и Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

