

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Вацадзе С. З. (председатель), д.х.н. Баранина С. В., д.х.н., проф. Ракитина О. А., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Трифонова Алексея Леонидовича «*α,α-Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование*»**, (научный руководитель – чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Дильман А. Д.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Трифонова А.Л. “*α,α-Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование*” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Фторорганическая химия является активно развивающейся областью современной науки: около новых 20% фармакологических препаратов и 30% агрохимикатов по статистике имеют в своей структуре хотя бы один атом фтора. Фторированные заместители, являясь биоизостерами различных функциональных групп, способны многократно увеличивать биологическую активность соединений, повышать липофильность, а также устойчивость веществ к окислению в организме (*in vivo*). Особый интерес для исследования представляют соединения, несущие CF₂-фрагмент: данная область фторорганической химии в последнее десятилетие переживает стремительное развитие. В то время как подобные структуры демонстрируют уникальные свойства, существующие к ним подходы крайне ограничены: в настоящее время наиболее массово используемым методом является деоксофторирование, которое характеризуется токсичностью, жесткостью и ограниченной хемоселективностью. Поэтому прогресс в области дизайна фармакологических препаратов и агрохимикатов, содержащих гем-

дифторированный фрагмент, во многом ограничивается набором имеющихся синтетических методов. Разработка стабильных, безопасных и универсальных реагентов и методов для введения фторированных функциональных групп в различные структуры является крайне актуальной задачей. Фторированные фосфониевые соли (ФФС) представляют собой класс соединений, имеющих широкое синтетическое приложение. Данные вещества выступают реагентами или промежуточными соединениями в синтезах фторорганических соединений: связь С-Р предоставляет множество возможностей для функционализации, позволяя вовлекать ФФС как в классические превращения (например, гидролиз), так и в стремительно развивающиеся в настоящее время радикальные фотокаталитические и электрохимические процессы. Данные превращения представляются привлекательными в свете того, что множество из них возможно проводить без выделения промежуточных ФФС, получая в качестве продуктов фторированные соединения достаточно сложного строения из относительно простых исходных соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы. В настоящей диссертации был исследован ряд новых реакций, которые приводили к различным фторорганическим соединениям, содержащим дифториметиленовый фрагмент. α -Дифторированные фосфониевые соли выступали в них как в роли ключевых промежуточных соединений, так и реагентов.

1) На основе реакции неустойчивого дифторметилентрифенилфосфорана ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CF}_2$) с *N*-оксидами азинов был разработан метод получения широкого круга азотсодержащих гетероциклов, несущих CF_2 -фрагмент.

2) Показана возможность трансформации амидов в *гем*-дифторенамины, используя реакцию фосфорана с α -хлороиминиевыми катионами. При этом фосфоран является как источником фторированной группы, так и восстановителем.

3) Предложен общий подход к соединениям, несущим редкую и малоисследованную тиоцианодифторметильную (CF_2SCN) группу с

использованием фотоиндуцируемого процесса обмена фосфониевого фрагмента на тиоцианогруппу.

4) Исследование реакций фосфорана с гетероатом-центрированными электрофилами позволило получить ряд новых фторированных фосфониевых солей и исследовать их свойства и структурные особенности.

5) Показана возможность хемоселективной активации иододифторметильной фосфониевой соли ($[\text{Ph}_3\text{PCF}_2]\text{OTf}$) в фоторедокс-условиях, что позволило провести реакцию функционализации неактивированных терминальных алкенов.

Степень достоверности обеспечивается разнообразием применяемых современных методов физико-химического анализа и характеристики полученных в ходе исследований соединений: спектроскопия ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P ЯМР, масс-спектрометрия, в т.ч. высокого разрешения HRMS-ESI, а также рентгеноструктурный и элементный анализы.

Личный вклад соискателя. Диссертационная работа выполнена в лаборатории функциональных органических соединений (№8) ИОХ РАН. Подавляющее большинство приведенных в диссертации экспериментов были проведены лично автором диссертации, и некоторые – совместно с соавторами публикаций. Общее направление исследований определялось автором совместно с научным руководителем Дильманом А.Д., также, как и обсуждение результатов научной работы. Подготовка материалов к публикации и написание статей по итогам исследований проводились автором совместно с научным руководителем и при участии соавторов. Автором также проводилась самостоятельная интерпретация всех спектров ЯМР, а также съемка большинства из них. Установление строения веществ методами PCA и HRMS было проведено на базе ИОХ РАН.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 14 публикаций, в том числе 11 по теме

диссертации. Из них **8 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 5 по теме диссертации), 6 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 6 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “ α,α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование” Трифонова А. Л. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Трифонова А. Л. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Васильев А. В., Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова и д.х.н., доцент Моисеев С. К., Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Трифонова А.Л. по теме “ α,α -Дифторированные фосфониевые соли: получение и синтетическое использование” принято 19 июня 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Вацадзе С. З.

д.х.н. Баранин С. В.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

Подписи д.х.н., проф. Вацадзе С. З. (председатель), д.х.н. Баранина
С. В., д.х.н., проф. Ракитина О. А. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

19 июня 2024

