

УТВЕРЖДАЮ:

Директор  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Иркутского института химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН



д.х.н.

Иванов А.В.

14 сентября 2020 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
о диссертационной работе Ганина Антона Сергеевича, представленной на  
соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа "Окислительное амидирование и трифламирирование непредельных гетероатомных соединений" выполнена в лаборатории элементоорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Ганин Антон Сергеевич обучался в аспирантуре с 12.09.2016 по 31.08.2020, в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории элементоорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В 2016 г. окончил химический факультет, ФГБОУ ВО "Иркутский государственный университет" по специальности "Химия".

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2020 г. ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Шаинян Баграт Арменович, заведующий лабораторией элементоорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

### ВЫПИСКА

из протокола № 178 от 10 сентября 2020 г. заседания специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 30 членов (д.х.н. – 7, к.х.н. – 23) специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.



СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе м.н.с. Ганина Антона Сергеевича "Окислительное амидирование и трифламидирование непредельных гетероатомных соединений".

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: д.х.н., профессор Афонин А.В.; д.х.н. Шмидт Е.Ю.; д.х.н., Беляева К.В.; к.х.н. Кондрашов Е.В.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: к.х.н., с.н.с Ушакова И.В. (ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория элементоорганических соединений) и к.х.н., доцент Сокольников Т.В. (ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

к.х.н. Кондрашов Е.В.: Почему вы считаете, что реакция иодпроизводного трифламида, протекающая с выделением молекулярного иода, когда вместо иода встаёт трифламидная группа (слайд 8), – это реакция контрпропорционирования, а не нуклеофильное замещение атома иода остатком трифламида, как в последующих реакциях?

Чем можно объяснить, что аллилтрифламид не амидируется, в отличие от диаллилтрифламида?

Какова роль сульфонидамида и карбоксиамида в синтезе пиперазина из *N*-аллилтрифламида? Это свойство аллилтрифламида димеризоваться в окислительной системе?

Слайд 17. Иодтрифламид образуется *in situ* или добавляется в реакцию как реагент?

*Трет*-бутилгидропероксид образуется в вашей системе или вы его специально добавляли?

д.х.н., профессор Афонин А.В.: Какая энергия образования для ассоциатов, приведенных на слайде 24? Возможно ли образование внутримолекулярных водородных связей для амидина, полученного из диаллилового эфира с трифламидом (слайд 21), определялась ли *Z/E*- конфигурация?

д.х.н. Беляева К.В.: Слайд 17. С чем можно связать тот факт, что при взаимодействии аллилзамещенных силанов с трифламидом не всегда образовывались кремнийсодержащие продукты? Это связано со структурой исходного субстрата или влиянием среды? Что вы вкладываете в смысл понятия «изоэлектронность»?

д.х.н. Шмидт Е.Ю.: Что можно сказать о реакционной способности полученных соединений (моно- и диод аддукты диаллитрифламида, амидины, моно- и диод производные *N*-фенилтрифламида)?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

д.х.н., профессор Афонин А.В.: Есть сомнения по поводу образования связанных ассоциатов полученных веществ.

к.х.н. Кондрашов Е.В.: Поддерживаю эту работу, но надо более тщательно проработать вопросы, возникшие в ходе обсуждения.



д.х.н. Шмидт Е.Ю.: Автореферат необходимо доработать, сделать его более компактным, проставить номера схем. В докладе можно меньше говорить об условиях реакций, которые уже указаны на слайдах.

д.х.н. Розенцвейг И.Б.: Есть замечания по оформлению материала, который излагает докладчик, можно сократить время доклада путём использования более лаконичных формулировок.

к.х.н. Ушакова И.В.: По тексту диссертации и автореферата есть небольшие замечания, которые легко могут быть устранены.

к.х.н. Сокольникова Т.В.: Есть замечания по нумерации соединений, не хватает наглядности в разделе 2.4 диссертации.

По итогам обсуждения диссертации "Окислительное амидирование и трифламирирование непредельных гетероатомных соединений" **принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

**Актуальность работы.** Химия фторорганических соединений, область применения которых постоянно расширяется, является перспективной и активно развивающейся частью современной органической химии. Так, красители, содержащие в своем составе трифторметильную группу, обладают повышенной стойкостью к свету, кислороду воздуха, механическим воздействиям. В медицине давно применяются водные эмульсии перфторированных эфиров и аминов, являющихся активными переносчиками кислорода (перфторан), анестетики вида  $CF_3CHXY$  ( $X, Y =$  галоген), депрессанты (трифтораминазин) и др. Уникальные свойства фторорганических соединений обусловлены высокой электроотрицательностью и малым размером атома фтора и перфторалкильных групп, которые обуславливают их специфическую реакционную способность, отличную от таковой у нефторированных аналогов.

Одной из особенно интересных областей фторорганической химии является химия трифлатов – производных самой сильной органической кислоты, трифторметансульфоновой,  $CF_3SO_3H$ .

Трифторметансульфонамид  $CF_3SO_2NH_2$  и его производные представляют собой самый многочисленный класс производных трифторметансульфоновой кислоты (трифламидов), обладающих высокой кислотностью, каталитической активностью и специфическими химическими свойствами. Специфическое химическое поведение трифламидов нельзя объяснить просто электроноакцепторными свойствами  $CF_3$  группы, так как она отделена от атома азота сульфонильной группой, которая сама по себе является сильным электроноакцептором. Было выдвинуто предположение, что сильный электроноакцепторный эффект сульфонильной группы  $SO_2$  подводит сульфонамиды к такому порогу реакционной способности, за которым даже сравнительно умеренный эффект группы  $CF_3$  обеспечивает переход количественных отличий в качественные в сравнении с нефторированными сульфонамидами.

Химия трифламидов сочетает специфику фторорганических соединений с химией сульфонамидов, представляющих большой практический интерес, в особенности, как биологически активных соединений – сульфамидные



препараты давно и успешно используются в практической медицине. Все вышеизложенное делает трифламид и его производные перспективными и интересными объектами исследования, а их изучение – важной задачей современной теоретической и синтетической органической химии.

Исследования, проведенные в рамках диссертационной работы, выполнены в соответствии с планами НИР (№ рег. АААА-А16-116112510006-4). Часть исследований была поддержана грантами РФФИ: № 16-33-00313-мол\_а, 17-03-00213\_а, 18-33-20131 мол\_а-вед.

**Цель работы:** систематическое изучение реакций окислительного присоединения трифламида и его аналогов к алкенам и аллилсодержащим гетероатомным субстратам; изучение строения и реакционной способности полученных продуктов.

### **Научная новизна и практическая значимость.**

Впервые изучены реакции N-фенилтрифламида с алкенами в системе (*t*-BuOCl + NaI). Вначале идет электрофильное иодирование реагента в бензольное кольцо, а затем полученный N-(иодофенил)трифламид реагирует с алкенами как амидирующий агент.

Впервые изучено окислительное амидирование N-аллил- и N,N-диаллилтрифламида. Обнаружено принципиально различное направление их реакций с трифламидом, аренсульфонамидами и трифторацетамидом.

Осуществлена одnoreакторная сборка 1,5-дiazокановых и 3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонановых циклов в окислительной реакции N,N-диаллилтрифламида с трифламидом.

На основе реакции N-аллилтрифламида с аренсульфонамидами и карбоксамидами синтезирован 2,5-бис(хлорметил)-1,4-бис[(трифторметил)сульфонил]пиперазин.

Впервые исследовано трифламидирование аллиловых эфиров и аллилсиланов в разных окислительных системах. Показано, что аллилсиланы претерпевают десилилирование.

Получен широкий ряд N-трифторметилсульфонилзамещенных амидинов, линейных и циклических аминоэфиров. Для некоторых продуктов изучено равновесие между различными типами ассоциатов в разных фазах.

Разработан метод синтеза имидазолинов путем гетероциклизации β-бромзамещенных амидинов под действием оснований в мягких условиях с близкими к количественным выходами.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал эксперименты, проводил синтез, разделение, выделение и очистку продуктов, подготовку образцов для анализа, принимал активное участие в обсуждении результатов, интерпретации спектральных данных, в подготовке и написании публикаций.



**Степень достоверности.** Все вышеупомянутые результаты были получены с помощью комплекса современных методов исследования органических веществ.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в ведущих отечественных и международных журналах, а также представлено 3 доклада на международных и всероссийских конференциях.

Результаты работы опубликованы в журналах: RSC Advances, ЖОрХ, Chemistry Select, Tetrahedron, Journal of Molecular Structure.

Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: «V научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского» (Иркутск, 2017); XX научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л.П. Кулёва (Томск, 2019); «VI научные чтения, посвященные памяти академика А. Е. Фаворского» (Иркутск, 2020).

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертационная работа отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертационная работа Ганина А.С., представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, **соответствует специальности 02.00.03 – органическая химия (химические науки)**. Она является научно-квалификационной работой, в которой проведено экспериментальное и теоретическое изучение реакций амидирования и трифламидирования непредельных гетероатомных соединений в различных окислительных условиях, приводящих к новым линейным, циклическим и бициклическим соединениям, структура которых зависит от строения реагента и условий реакции.

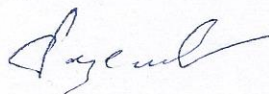
Диссертационная работа "Окислительное амидирование и трифламидирование непредельных гетероатомных соединений" Ганина Антона Сергеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия в диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.



Заключение принято на заседании специализированной секции "Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Результаты голосования: "за" – 30, "против" – нет, "воздержалось" – нет (протокол № 178 от 10 сентября 2020 г).

Заместитель председателя специализированной секции  
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"  
Учёного совета Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН д.х.н., доцент, заведующий лабораторией  
галогенорганических соединений ФГБУН ИрИХ СО РАН



Розенцвейг И.Б

Секретарь специализированной секции  
"Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений"  
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории  
непредельных гетероатомных соединений  
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Никитина Л.П.