

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУК ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 08 декабря 2020 г. № 19

О присуждении **Ганину Антону Сергеевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительное амидирование и трифламирование непредельных гетероатомных соединений» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 07 октября 2020 г., протокол № 16 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Ганин Антон Сергеевич, 1993 года рождения, в 2016 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 12 сентября 2016 г. по 31 августа 2020 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории элементоорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

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

Официальные оппоненты:

1. Бардин Вадим Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, лаборатория галоидных соединений, ведущий научный сотрудник;

2. Сокольникова Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, доцент.

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск в своем положительном заключении, подписанным Василем Сергеем Францевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории магнитных явлений, указала, что актуальность исследования обусловлена активным развитием химии фторорганических соединений. Имеется необходимость расширения круга новых фторорганических соединений,

материалов и биологически активных веществ. Практическое значение данной работы связано с разработкой новых препаративных подходов, таких как однореакторная сборка некоторых труднодоступных моно- и бициклических азотистых гетероциклов, получение большого числа N-трифлилзамещенных амидинов и практически количественный синтез на их основе новых имидазолинов. Научная значимость определяется тем, что получены новые, важные для современной органической химии результаты, существенно расширяющие наши представления о реакционной способности и препаративных возможностях производных трифторметансульфоновой кислоты. Экспериментально работа выполнена на должном уровне, с варьированием условий реакций, выделением всех индивидуальных продуктов, получен большой ряд линейных и гетероциклических продуктов и продемонстрирована существенная зависимость как от природы гетероатома в субстрате, так и от используемой окислительной системы. Работа содержит большой объём фактического материала и вносит значительный вклад в химию фтороганических соединений и в химию сульфонамидов. Выводы обоснованы и полностью отражают существование проделанной работы

Замечания и вопросы по диссертации касаются разной реакционной способности трифторметансульфонамида и нефторированных сульфонамидов, а также некоторых неточностей и опечаток в тексте.

Диссертационная работа по постановке задач, уровню решения, научной новизне, достоверности и научной значимости результатов и объему выполненных исследований удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) и соответствует специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, все по теме диссертации; 6 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях (1 статья в журнале «RSC Advances», 5 стр.; 1 статья в журнале «Chemistry Select», 5 стр.; 1 статья в журнале «Tetrahedron», 9 стр.; 1 статья в журнале «Journal of Molecular Structure», 13 стр.; 2 статьи в «Журнале Органической химии», 4 и 3 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены изучению реакций амидирования и трифламидирования O, N, Si-содержащих аллильных производных в присутствии различных окислителей (*t*-BuOCl–NaI, N-бромсукцинимид, N-иодсукцинимид) в среде ацетонитрила, а также реакций N-фенилтрифламида и N,N'-бис(трифламидо)метана с алкенами в присутствии *t*-BuOCl–NaI.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shainyan, B. A. Oxidative addition/cycloaddition of arenesulfonamides and triflamine to N-allyltriflamine and N, N-diallyltriflamine / B. A. Shainyan, V. V. Astakhova, A. S. Ganin, M. Y. Moskalik, I. V. Sterkhova // RSC. Adv. – 2017. – V. 62, № 7. – P. 38951 – 38955.

2. Astakhova, V. V. Iodotriflamation vs. electrophilic aromatic iodination in the reaction of N-phenyltriflame / V. V. Astakhova, M. Y. Moskalik, A. S. Ganin, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // ChemistrySelect. – 2018. – V. 3, № 21. – P. 5960 – 5964.

3. Ganin, A. S. Heterocyclization and solvent interception upon oxidative triflamidation of allyl ethers, amines and silanes / A. S. Ganin, M. Yu. Moskalik, V. V. Astakova, I. V. Sterkhova, B. A. Shainyan // Tetrahedron. – 2020 – V. 76, № 33. – P. 131374.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от к.х.н. Киселева А.Н. (Ивановский государственный химико-технологический университет); д.х.н. Сигалова М.В. (университет Бен-Гуриона в Негеве, Израиль); д.х.н., профессора Верещагиной Я.А. (Казанский (Приволжский) федеральный университет); д.х.н. Кузнецова В.В. (Уфимский государственный авиационный технический университет).

В отзывах отмечается, что автореферат оставляет хорошее впечатление, проделан большой объем экспериментальных и теоретических исследований, что свидетельствует о высоком уровне подготовки соискателя. В работе уделяется большое внимание не только разработке синтеза разнообразных органических соединений, но и выяснению некоторых деталей механизмов изучаемых реакций с привлечением квантово-химических методов. Достоверность результатов и обоснованность сделанных на их основе выводов определяется обширным экспериментальным и расчётным материалом, а также высоким уровнем его обсуждения.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся образования побочных продуктов в реакции N-фенилтрифламида с алкенами, а также выбора методов квантово-химических расчётов и их обоснования.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, химии фторорганических соединений и азотсодержащих гетероциклов, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- впервые изучены реакции N-фенилтрифламида с алкенами в системе *t*-BuOCl–NaI. Процесс включает стадию образования промежуточного N-(иодфенил)трифламида, который далее реагирует с алкенами как амидирующий агент;
- впервые изучено окислительное амидирование N-аллил- и N,N-диаллилтрифламида и обнаружено принципиально различное направление их реакций с трифламидом, аренсульфонамидами и трифторацетамидом;

- осуществлена однореакторная сборка 1,5-диазокановых 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]пiperазин;
- впервые исследовано трифламидирование аллиловых эфиров и аллилсиланов в разных окислительных системах (*t*-BuOCl–NaI–MeCN, N-бромсукцинимид–MeCN, N-иодсукцинимид–MeCN). Показано, что аллилсиланы претерпевают десилирование;
- 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.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- раскрыты закономерности однореакторных мультикомпонентных реакций трифламида, аренсульфонамидов или карбоксамидов с N-аллилтрифламидом или N,N-диаллилтрифламидом;
- проведено систематическое исследование реакций трифламидов, аренсульфонамидов и трифторацетамида с алкенами и диенами, в том числе функциональнозамещенными, в различных окислительных системах. Показано, что направление реакции и состав продуктов существенно зависят от природы амидирующего реагента, субстрата и окислительной системы;
- изучены свойства N-замещенных трифламидов и влияние NH-протона амида на протекание реакций окислительного трифламидирования алkenов.

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

- разработаны эффективные методы синтеза замещенных имидазолинов путем действия основания в мягких условиях на β-бромзамещенные амидины, полученные в реакции алильных производных с трифламидом в среде ацетонитрила;
- осуществлена однореакторная сборка 1,5-диазокановых и 3,7,9-триазабицикло[3.3.1]нонановых циклов в окислительной реакции N,N-диаллилтрифламида с трифламидом;
- получен широкий ряд N-трифторметилсульфонилзамещенных амидинов, линейных и циклических аминоэфиров, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания биологических активных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по синтезу фторорганических соединений, в частности, на основе трифламидов;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений, во многих случаях выделенных из сложных смесей в индивидуальном виде, использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, HRMS-анализ, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех экспериментальных работ, непосредственном участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Ганина Антона Сергеевича отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по изучению реакций окислительного амидирования и трифламидирования непредельных гетероатомных соединений и вносит существенный вклад в химию сульфонамидов и фторорганических соединений.

На заседании 08 декабря 2020 г. диссертационный совет принял решение присудить Ганину Антону Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 11 членов совета, дистанционно – 13).

При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 – органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 24, против – нет, воздержавшихся от голосования - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доцент  Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.  Арбузова Светлана Николаевна

10.12.2020