

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФГБОУ ВО «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 02.03.2022 г. № 3

О присуждении Зерову Алексею Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Генерирование и превращения трифторметил-замещенных пропаргильных и аллильных карбокатионов под действием суперкислоты Бренстеда $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ » по специальности 1.4.3 Органическая химия принята к защите 22 декабря 2021 г. (протокол заседания № 36) диссертационным советом 24.2.383.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Зеров Алексей Владимирович, 1995 года рождения.

В 2018 году соискатель поступил в аспирантуру в Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» и на данный момент является аспирантом 4 года обучения.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» в рамках освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

Научный руководитель – профессор, доктор химических наук Васильев Александр Викторович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова», директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности.

Официальные оппоненты:

Дильман Александр Давидович, доктор химических наук, профессор РАН, ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва, лаборатория функциональных органических соединений, заведующий лабораторией;

Попова Елена Александровна, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова», г. Санкт-Петербург, кафедра общей и биоорганической химии, профессор дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Волчо Константином Петровичем, доктором химических наук, профессором РАН, главным научным сотрудником, и утвержденном директором Багрянской Еленой Григорьевной, доктором физико-математических наук, профессором, указала, что рассматриваемая диссертация может быть оценена только положительно.

По мнению ведущей организации, диссертационное исследование по своему научному уровню соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Зеров Алексей Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия. Работа Зерова Алексея Владимировича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по изучению реакций трифторметилзамещенных аллиловых и пропаргиловых спиртов и их триметилсилиловых эфиров в условиях электрофильной активации и созданию на их основе оригинальных методик синтеза различных карбоциклических соединений,

содержащих трифторметильную группу. Указанная задача имеет существенное значение для развития синтетических методологий и теоретических представлений органической химии.

Соискатель имеет 5 печатных работ, в том числе 4 статьи в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus, Springer), 1 тезис доклада на всероссийской конференции.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Zerov, A.V. Reactions of 1,5-diaryl-3-(trifluoromethyl)pent-1-en-4-yn-3-yl cations with benzene in TfOH. Synthesis of CF₃-“helicopter”-like molecules / G.L. Starova, V.V. Suslonov, O.V. Khoroshilova, A.V. Vasilyev // Organic Letters. – 2018. – Vol. 20. - № 3. – P. 784-787;

2. Zerov, A. V. TfOH-promoted reactions of 2,4-diaryl-1,1,1-trifluorobut-3-yn-2-oles with arenes: synthesis of 1,3-diaryl-1-CF₃-indenes and versatility of reaction mechanisms / A.N. Kazakova, I.A. Boyarskaya, T.L. Panikorovskii, V.V. Suslonov, O.V. Khoroshilova, A.V. Vasilyev // Molecules. – 2018. – Vol. 23. - № 12. – P. 3079-3100;

3. Zerov, A.V. TfOH-promoted transformations of TMS-ethers of diarylsubstituted CF₃-allyl alcohols with arenes into CF₃-indanes / A.A. Bulova, O.V. Khoroshilova, A.V. Vasilyev // Organic Chemistry Frontiers. – 2019. – Vol. 6. – P. 3264-3268;

4. Zerov, A.V. TfOH-promoted reactions of TMS-ethers of CF₃-pentenynols with arenes. Synthesis of CF₃-substituted pentenynes, indenenes, and other carbocyclic structures / I.A. Boyarskaya, O.V. Khoroshilova, I.N. Lavrentieva, A.V. Slita, E.O. Sinegubova, V.V. Zarubaev, A.V. Vasilyev // Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 86. - № 2. – P. 1489-1504;

5. Зеров, А.В. Реакции TMS-эфиров 1,5-диарил-3-(трифторметил)пент1-ен-4-ин-3-илов В Присутствии CF₃SO₃H / А. В. Васильев // Сборник тезисов докладов V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, Северная Осетия, 10-14 сентября 2018 г.) – Северо-Осетинский Государственный Университет, 2018. – С. 332.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Сосновских Вячеслав Яковлевич, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург;

2 – Аксенов Николай Александрович, доктор химических наук, заведующий кафедрой органической и аналитической химии химико-фармацевтического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь;

3 – Воскресенский Леонид Геннадьевич, профессор РАН, доктор химических наук, декан факультета физико-математических и естественных наук ФАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», г. Москва;

4 – Терентьев Александр Олегович, доктор химических наук, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций, Мулина Ольга Михайловна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории исследования гомолитических реакций, ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва;

5 – Шмидт Елена Юрьевна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории непредельных гетероароматических соединений ФГБУН «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского», г. Иркутск;

6 – Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2) ФГБУН «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, осуществлены синтез и исследование сложных систем, проведен глубокий научный анализ полученных результатов, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Рисунок 14. На мой взгляд, с препаративной точки зрения, более удобно использовать соединения 1 с $R^1 = Ph$ и вводить их в реакцию с различными аренами –

бензолом, анизолом, вератролом и т.д. Это будет приводить к аналогичным продуктам. Чем обусловлена выбранная стратегия?

2) Возможно ли вводить в показанные в работе превращения метиленактивные соединения, например, малонодинитрил, ацетилацетон, димедон?

3) Все схемы в автореферате обозначены как рисунки. Общее правило гласит, что изображение со стрелками уравнения химической реакции должно обозначаться как схема.

4) Возможно ли использование в разработанной методологии π -избыточных гетероциклов в качестве реакционных партнеров? Например, более устойчивого к действию кислот *N*-тозилиндола.

5) В автореферате желательно унифицировать используемые аббревиатуры. Так, автор использует два разных сокращения TMC и TMS для обозначения одного и того же фрагмента молекулы. Было бы также уместно привести расшифровку такой аббревиатуры при ее первом упоминании.

6) Для удобства читателей было бы полезно приводить условия реакций в кратком виде под таблицами и схемами.

7) Будут ли, по мнению автора, наблюдаться аналогичные зависимости в реакционной способности соединений, содержащие другие фторсодержащие группы, такие как CF_2H или $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ($n = 6, 7, 8 \dots$)?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые синтетические подходы к получению 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров, 1,3-диарил-1-трифторметил-1*H*-инденов, 1,3-диарил-1-трифторметилинданов, (2*E*)-1,1,5-диарил-3-(трифторметил)пент-2-ен-4-инов, 5,9-диарил-7-(трифторметил)-5*H*-бензо[7]аннуленов, 10-арил-12-(трифторметил)-9,10-дигидро-9,10-проп[1]еноантраценов, 3-арил-1-(2,2-диарилэтил)-1-трифторметил-1*H*-инденов,

охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , NOESY H-H, NOESY H-F, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения 244 новых органических соединения,

предложены методы синтеза соединений инденового, инданового рядов, дигидроантраценов, а также механизмы превращений 2,4-диарил-1,1,1- трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров под действием трифторметансульфоновой кислоты,

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что в реакциях 2,4-диарил-1,1,1- трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров под действием $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ присоединение арена протекает по атому углерода линейного катиона, удаленному от трифторметильной группы,

применительно к проблематике диссертации результативно, с получением обладающих новизной результатов использован прием электрофильной активации для получения новых органических соединений на основе реакций 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров с аренами под действием трифторметансульфоновой кислоты,

изложены экспериментальные результаты изучения реакций 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров с аренами под действием $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, приводящих к образованию 1,3-диарил-1-трифторметил-1*H*-инденов, 1,3-диарил-1-трифторметилинданов, (2*E*)-1,1,5-диарил-3-(трифторметил)пент-2-ен-4-инов, 5,9-диарил-7-(трифторметил)-5*H*-бензо[7]аннуленов, 10-арил-12-(трифторметил)-9,10-дигидро-9,10-проп[1]еноантраценов, 3-арил-1-(2,2-диарилэтил)-1-трифторметил-1*H*-инденов,

изучены закономерности влияния структурных особенностей аренов и исходных соединений, а также количества добавленного кислотного катализатора на путь протекания реакций.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

получена, выделена и подробно охарактеризована серия органических соединений, которые благодаря жесткой каркасной структуре и наличию в составе трифторметильной группы могут представлять интерес для применения в различных областях,

определены оптимальные условия проведения реакций для индивидуального получения 1,3-диарил-1-трифторметил-1*H*-инденов, 1,3-диарил-1-трифторметилинденов, (2*E*)-1,1,5-диарил-3-(трифторметил)пент-2-ен-4-инов, 5,9-диарил-7-(трифторметил)-5*H*-бензо[7]аннуленов, 10-арил-12-(трифторметил)-9,10-дигидро-9,10-проп[1]еноантраценов или 3-арил-1-(2,2-диарилэтил)-1-трифторметил-1*H*-инденов по реакциям 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ин-2-олов, 2,4-диарил-1,1,1-трифторбут-3-ен-2-олов и 1,5-диарил-3-трифторметилпент-1-ен-4-ин-3-олов и их TMS-эфиров с аренами под действием трифторметансульфоновой кислоты.

Оценка достоверности результатов исследования:

для экспериментальной работы достоверность результатов исследования обеспечена тщательным контролем условий проведения эксперимента, использованием современных теоретических представлений органической химии и применением физико-химических методов анализа структуры полученных веществ, включая спектроскопию ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , NOESY H-H, NOESY H-F, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрию высокого разрешения;

теория основана на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации,

идея базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта генерирования и превращений пропаргильных и аллильных карбокатионов.

Личный вклад соискателя состоит в анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, подготовке и осуществлении синтеза представленных в работе органических соединений и определении их структуры на основании результатов физико-химических исследований, а также подготовке публикаций. Диссертантом были предложены обоснованные механизмы превращений катионных интермедиатов, генерируемых из пропаргильных и аллиловых спиртов и их

триметилсилиловых эфиров под действием трифторметансульфоновой кислоты, и ведущих к образованию целевых продуктов реакций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1) Почему для генерирования пропаргильных катионов использовались спирты, а для других объектов – их TMS-эфиры?

2) Были ли исследованы другие кислотные катализаторы? Почему использовали только трифторметансульфоновую кислоту? Определяли ли константы основности для исследуемых объектов?

3) На 3 слайде какие частицы являются синтонами? Молекулы или ионы? Лучше использовать термин – синтетический эквивалент.

4) Какие выходы соединений представлены в работе, общие или препаративные?

5) В каких объемах проводились реакции?

6) На слайде 4 чем обусловлена формулировка задачи 8 об установлении механизмов превращений? Была ли изучена кинетика, проведены квантово-химические расчеты?

7) Какова роль CF_3 -группы? Как реализуется ее влияние? Учитывался ли эффект гиперконъюгации?

8) Для реакций пропаргильных спиртов в чем заключается разница при использовании *мета*- и *пара*-ксилолов? Почему разное количество продуктов подтверждает механизм реакции?

9) Почти все полученные соединения исключительно неполярные. Каков был диапазон полярности элюента?

10) Чем обусловлено количество кислоты – 57 эквивалентов – при использовании большого избытка? Почему такой резкий переход от 1.5 к 57 эквивалентам?

11) Не пробовали ли при хроматографическом разделении использовать фреоны в качестве элюента? Они достаточно доступны и обладают аномальными свойствами с точки зрения хроматографии.

12) В презентации приведены 4 слайда с механизмами. Был ли экспериментально подтвержден хотя бы один? Что значит косвенное подтверждение?

Соискатель Зеров А.В. согласился с замечаниями, ответил на задаваемые ему вопросы и привел собственную аргументацию:

1) Предположение о том, что спирты и их TMS-эфиры в данной реакции будут проявлять аналогичные свойства, возникло уже после исследования превращений пропаргиловых спиртов, которые были первым объектом исследования.

2) Для пропаргиловых спиртов была проведена оптимизация условий реакции с использованием различных кислот Бренстеда и Льюиса. Трифторметансульфоновая кислота показала наилучший результат. Константы основности для исходных соединений определены не были.

3) В данном случае под синтонами подразумеваются карбокатионы, образующиеся под действием кислот Бренстеда.

4) В работе представлены препаративные выходы.

5) Масса реакционных смесей составляла в среднем 30-40 мг.

6) Под механизмом подразумевается путь протекания реакции, последовательность стадий катионных превращений. Кинетические и квантово-химические исследования не проводились.

7) Влияние CF_3 -группы проявляется в том, что реакционный центр образующихся катионов расположен на атоме углерода, удаленном от CF_3 -группы.

8) Принципиальной разницы нет. Однако, расположение реакционных центров *пара*-ксилола таково, что структура продуктов реакции не позволяет сделать вывод о пути ее протекания.

9) В качестве элюента в большинстве случаев использовался петролейный эфир как наиболее доступный из неполярных растворителей. Однако, даже при использовании чистого петролейного эфира многие смеси изомеров не удалось разделить.

10) Оптимизация условий реакции показала, что в некоторых случаях для протекания реакции достаточно 1.5 эквивалентов кислоты. В данном случае в качестве растворителя использовался дихлорметан. Избыток в 57 эквивалентов кислоты обусловлен тем, что в данном случае кислота используется и как растворитель, с целью избежать образование гетерогенной системы, поскольку взаимная растворимость дихлорметана и трифторметансульфоновой кислоты ограничена.

11) Нет, попыток использовать фреоны в качестве элюента не предпринималось.

12) Для некоторых соединений структура продуктов однозначно указывает на порядок стадий катионных превращений. Косвенное подтверждение было получено путем проведения реакций соединений **12aa** и **15a** с большим избытком трифторметансульфоновой кислоты. В обоих случаях было получено соединение **16aa**. Согласно предполагаемому механизму, соединений **12aa** и **15a** являются промежуточными на пути превращения **3a** в **16aa**.

Диссертация Зерова Алексея Владимировича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 2 марта 2022 года диссертационный совет за разработку новых методов синтеза фторированных карбоциклических соединений различных классов, позволившую расширить и углубить понимание превращений катионных интермедиатов в суперкислых средах, принял решение присудить Зерову Алексею Владимировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук специальности 1.4.3 Органическая химия, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Гарабаджиу Александр Васильевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Григорьева Татьяна Алексеевна

02 марта 2022 года