

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Маховой Н. Н. д.х.н., проф. Пивницкого К. К., д.х.н., проф. Томилова Ю. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Кособокова Михаила Дмитриевича «Функционализированные (дифторметил)триметилсилильные реагенты»**, (научный руководитель – д.х.н., Дильман А. Д.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Кособокова М. Д. “Функционализированные (дифторметил)триметилсилильные реагенты” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Важность фторорганических соединений в самых различных областях, таких как фармацевтическая промышленность, агрохимия и науки о материалах, вызывает повышенный интерес исследователей к развитию новых методов синтеза фторированных веществ. Особенно важны соединения, содержащие частично фторированную группу или всего один атом фтора. Поэтому разработка новых реагентов и методов, позволяющих легко вводить дифторсодержащий фрагмент в органическую молекулу, является очень актуальной задачей.

В качестве таких реагентов наибольшее распространение получили кремниевые производные, которые выступают как синтетические эквиваленты соответствующих фторзамещенных карбанионов. Действительно, силаны являются стабильными на воздухе соединениями, а их нуклеофильная реакционная способность проявляется только под действием активаторов – оснований Льюиса.

Наиболее изученным фторкремниевым реагентом является триметил(трифторметил)силан и его высшие аналоги (Me_3SiR_f), которые используются для введения соответственно трифторметильной и других перфторалкильных групп. Однако в последнее время интерес ученых, работающих в области фторированных нулеофильных реагентов, начал смещаться в сторону силанов с общей формулой $\text{Me}_3\text{SiCF}_2\text{X}$, содержащих функциональную группу. Так, были синтезированы несколько силанов с серо- и фосфорсодержащими заместителями ($\text{X} = \text{SPh}, \text{SO}_2\text{Ph}, \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$), хотя реакции с их участием достаточно ограничены.

Расширение круга таких функционально-замещенных дифторированных реагентов, а также их использование в реакциях с различными электрофилами позволит получить серию новых соединений, которые трудно получить другими путями. Кроме того, наличие функциональной группы открывает возможности для последующих реакций.

Новизна работы заключается в получении нового фторкремниевого реагента – (триметилсилил)дифторацетонитрила по реакции внедрения

дифторметиленового звена в связь кремний-углерод. Также разработана серия новых методов образования С-С связи, которые включают реакцию (триметилсилил)дифторацетонитрила с альдегидами и *N*-тозилиминами. Впервые систематически исследована реакция различных функционализированных фторкремниевых реагентов с иминами, содержащими у атома азота алкильный или бензильный заместитель, а также с енаминами.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке нового метода мягкого введения дифторцианометильной группы в органические молекулы. Также был разработан подход к дифторзамещенным шестичленным гетероциклическим соединениям, основанный на сочетании трех компонентов – дифторцианометильного карбаниона, иминов и соединений с электрофильной двойной связью. Была показана возможность синтеза частично фторированных гетероциклов – замещенных аналогов фторурацила.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , а также данными рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и элементного анализа. Использованы 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 и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по реакциям фторкремниевых реагентов и методам синтеза фторированных нитрилов. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты (физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ФГБУН ИОХ РАН и ФГБУН ИНЭОС РАН). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

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 00.02.03 – органическая химия.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов

диссертационная работа “Функционализованные (дифторметил)триметилсилильные реагенты” Кособокова М. Д. 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. Коллоквиум и лабораторный рецензент рекомендуют диссертационную работу Кособокова М. Д. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (к.х.н. Сосонюк С. Е., доцент химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова и д.х.н. в.н.с. Колдобский А. Б. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет”) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Кособокова М. Д. по теме “Функционализованные (дифторметил)триметилсилильные реагенты” принято 11 апреля 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

д.х.н., проф. Пивницкий К. К.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

Подписи д.х.н., проф. Маховой Н. Н., д.х.н., д.х.н., проф. Пивницкого К. К., д.х.н., проф. Томилова Ю. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н. е
11 апреля 2014 г.

Коршевец И. К.

