

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию МОСКАЛИКА Михаила Юрьевича «Реакции конденсации и окислительного амидирования с участием трифламида и его аналогов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия

Химия амидов является уже на протяжении более века одной из бурно развивающихся областей органической химии. Особое место в ряду амидов занимают сульфонамиды и, прежде всего, амид трифторметансульфоновой кислоты - трифламид. Простота его структуры и уникальные физико-химические свойства привлекают исследователей при синтезе разнообразных фтор- и азотсодержащих органических соединений – перспективных лекарственных препаратов, пестицидов, катализаторов, реагентов для органического синтеза и других практически полезных веществ. Широкий набор органических реакций, в которых участвует трифламид, во многих случаях показывает существенное различие химического поведения этого амида от поведения других представителей этого класса. Поэтому исследования, направленные на развитие синтетического потенциала трифламида и сопоставление его реакционной способности с поведением других сульфонамидов и амидов карбоновых кислот, несомненно, являются актуальными и способствуют развитию как теоретической, так и прикладной органической химии. Актуальность исследования в данном направлении и научное значение получаемых результатов подтверждается финансовой поддержкой этого направления грантами РФФИ (в работе перечислено 10 грантов РФФИ).

Судя по названию и структуре диссертации Москалика М.Ю., она состоит из двух разделов, объединенных трифламидом – исследование конденсации трифламида с формальдегидов в присутствии серной кислоты, включая трехкомпонентные системы с участием других амидов, и амидирование ненасыщенных органических соединений с использованием системы *трет*-бутилгипохлорит – иодид натрия. В ходе этих исследований были получены надежные результаты, подтверждающие особую реакционную способность трифламида по сравнению с другими амидами. Этот мотив является главным в рассматриваемой диссертации. В коротком отзыве нет смысла перечислять все полученные результаты, однако уникальность получаемых при этом структур позволяет говорить о важности трифламида в органическом синтезе. Следует также отметить, что многие из

исследованных реакций не имеют аналогий в классической органической химии. Например, участие этилацетата в альдольной и восстановительной реакции с формальдегидом в присутствии серной кислоты, приводящее к спиропроизводному тетраоксаундекана. Уникальное спирогетероциклическое соединение получено также при трехкомпонентной конденсации трифламида, малонамида и формальдегида. Спиросоединения, особенно функционализированные занимают особое место в органической химии, в частности, иногда исследователи говорят о так называемом «спиросопряжении», поэтому получение и исследование синтезированных спироструктур, несомненно, способствует развитию этой области органической химии.

При исследовании амидирования ненасыщенных органических соединений в диссертации четко определена роль структуры олефинового или диенового субстрата и действующего амида на направление и стереохимию изучаемых процессов. Предложенные для объяснения этого механизмы реакций хорошо описывают характер образующихся продуктов. В предложенных механизмах достаточно четко прослеживается не только роль структуры непредельных субстратов, но и строение используемых сульфонамидов. На примере трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена автором впервые обнаружены скелетные перегруппировки, при которых происходит включение растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты. Интересным результатом является обнаружение участия атома серы в трифламидировании диаллилсульфида, при этом, несмотря на определенную удаленность кратных связей, они не принимают участие в реакции. Заслуживает внимания обнаружение возможности расщепления связей кремний–углерод и углерод–углерод при трифламидировании диметилдивинилсилана. Важно отметить, что при использовании аренсульфонамидов такого расщепления не наблюдается, зато образуются азиридиновые структуры. Следует еще раз подчеркнуть, что практически каждая из исследованных реакций приводит к уникальным структурам. Однако чаще всего в ходе реакций были получены смеси продуктов, для разделения и идентификации которых были затрачены определенные усилия, в частности, колоночная хроматография. Дополнительно к многообразию исследованных реакций это говорит о том, что Москалик М.Ю. выполнена огромная экспериментальная работа с привлечением в ряде случаев теоретических квантовохимических расчетов.

Структура синтезированных соединений надежно доказана с использованием современных методов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C ,

^{19}F , ^{29}Si , масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и, что особенно значимо, рентгеноструктурными исследованиями.

Рассматриваемая работа изложена на 429 страницах и имеет традиционную структуру. Первая глава (99 стр.) представляет собой литературный обзор, посвященный тематике исследования в двух направлениях – конденсации N-нуклеофилов с альдегидами и амидированию алкенов и диенов сульфонидами и трифторметилацетамидом. Обзор написан хорошим научным языком и предоставляет исчерпывающую информацию об исследованиях, которые послужили основой для выполнения данной работы. Вторая глава (168 стр.) посвящена обсуждению собственных результатов автора. Третья глава (99 стр.) описывает детали проведенных экспериментов и содержит характеристики получаемых соединений. Завершается работа достаточно четко изложенными выводами. Список литературы включает 494 источника, основная часть которых соответствует работам последних 20 лет.

Результаты работы исчерпывающе представлены в научной печати. Автором опубликовано 36 статей в ведущих журналах, в том числе 4 обзора и тезисы 14 докладов на конференциях высокого уровня. Автореферат отвечает содержанию диссертации.

Работа очень хорошо оформлена, почти не содержит грамматических ошибок (мелкие замечания были высказаны автору в ходе устной беседы). Тем не менее, при знакомстве с диссертацией и некоторыми работами Москалика М.Ю. появились некоторые вопросы и замечания.

1. В цели работы указано, что она заключалась в развитии *синтетической методологии получения*... Поскольку «получение» является синонимом «синтеза», то эту фразу можно представить в виде «*синтетическая методология синтеза*», а это уже тафтология.

2. Названия продуктов конденсации трифламида с формальдегидом автором построены на основании так называемой «а»-номенклатуры, согласно которой гетероатомы всегда имеют окончание «а» (тия, окса, аза и т.д.). Поэтому название соединения **8** (стр. 111) – «*тетраоксо-*» не вписывается в эту номенклатуру. Очевидно надо «*тетраокса-*». Неправильное название встречается и в других местах диссертации, например, на стр. 9, 114, хотя на стр. 116 дано правильное название.

3. Известно, что при реакции аммиака с гипохлоритом натрия образуется гидразин. Это же характерно и для некоторых аминов. Изучаемые в работе амиды, в том числе и трифламид, содержат аминогруппу. Почему

при действии разнообразных окислителей на амиды не происходит образование соответствующих гидразидов?

4. В схеме 234 на стр. 182 реагенты (сульфонамид и диметилбутадиен) использованы в соотношении 1:1. Однако в продукте присутствует два остатка сульфонамида. Возникает вопрос: по какому реагенту проводился расчет выхода продуктов **58** и **59** и почему не использовано соотношение 2:1?

5. В схеме 230 (стр. 190) автором предполагается в качестве интермедиата катион **Б**, в котором заряд сосредоточен рядом с электроотрицательным карбонильным кислородом, что маловероятно. Возможно, следует рассмотреть альтернативные пути.

6. В схеме 240 (стр. 198) возможно, не требуется превращения интермедиата **А** в **Б**. Для этого следует рассмотреть непосредственную нуклеофильную атаку азота на концевой углерод двойной связи.

7. Автор не рассматривает в предлагаемых схемах возможного участия нитрена TfN:, хотя именно в реакции с участием дифенилсульфида его взаимодействие с атомом серы вполне вероятно. При этом в качестве дегидрогалогенирующего агента может выступать сам трифламид.

8. Считается, что галогенофильная атака на систему с вицинальным расположением галогенов сопровождается связыванием одного галогена атакующим реагентом и синхронное отщепление второго атома галогена в виде аниона. Поэтому в схеме 248 (стр. 207) не требуется введение интермедиата с атомом хлора и, соответственно, стадии дегидрохлорирования.

9. Судя по схеме формирования соединения **88** –основного продукта в реакции диметилдивинилсилана с трифламидом (схема 281, стр. 236), его образование происходит с участием 2 молей трифламида и 1 моля силана. Однако по данным экспериментальной части (стр. 335) реагенты были использованы в соотношении 1:1. Почему не использовались другие, более выгодные соотношения?

10. В экспериментальной части для многих получаемых продуктов не приведены ИК спектральные данные. Конечно, структуры доказаны убедительно, однако эти данные могут быть использованы в других исследованиях.

Указанные замечания не снижают ценности результатов работы.

Подводя итог отзыву, можно констатировать, что Москалик М.Ю. представлена законченная научно-квалификационная работа, в которой решена научная проблема, имеющая важное теоретическое и практическое

значение для развития органической химии. Материал диссертации отвечает требованиям, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

15 апреля 2021 года

Официальный
оппонент:

Профессор кафедры
«Техносферная
безопасность»
ФГБОУ ВО Иркутский
государственный
университет путей
сообщения,
доктор химических
наук (02.00.08),
доцент

Руссавская Наталья Владимировна

ул. Чернышевского, 15,
Иркутск, 664074
тел. 8-908-663-97-59

e-mail:
rusnatali64@yandex.ru

