ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Ганина Антона Сергеевича «ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ АМИДИРОВАНИЕ И ТРИФЛАМИДИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Ганина А.С. посвящена изучению реакции присоединения трифламида и его аналогов к различным непредельным субстратам (в том числе к *N*-аллил- и *N*,*N*-диаллил-производным трифторметансульфонамида).

Представленная работа является логическим продолжением исследований, проводимых по данной тематике в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Актуальность и значимость этих исследований можно представить в двух направлениях, во-первых, фундаментальная составляющая, поскольку работа посвящена расширению исследований в области окислительного присоединения трифламида и его производных с непредельными субстратами в общем и развитию методов получения на этой основе разнообразных азотсодержащих линейных и гетероциклических соединений, изучению их свойств, строения и реакционной способности в частности; во-вторых – это высокий прикладной потенциал, который заключается в наличии фармакофорных групп в структурах целевых соединений, полученных автором. В совокупности, указанные составляющие однозначно обосновывают и целесообразность, и значимость диссертационной работы Антона Сергеевича.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений», проект V.44.5.6, рег. № 01201281994. Исследования были поддержаны грантами РФФИ: № 16-33-00313-мол_а «Окислительное присоединение фторированных амидов карбоновых и сульфоновых кислот и их аналогов к диенам и ацетиленам, как путь к новым азотсодержащим гетероциклам»; № 17-03-00213_а: «Новые гетероциклические и непредельные соединения на основе трифторметан-сульфонамида – синтез, строение, реакционная способность»; № 18-33-20131 мол_а-вед «Новые гетероциклические N-сульфонилзамещённые производные на основе окислительного сульфонамидирования непредельных силанов».

Текст диссертации изложен на 139 страницах машинописного текста, включает 11 таблиц, 14 рисунков и 92 схемы. Работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), обсуждения результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы, включающего 155 наименований. Материал диссертации представлен в 6 статьях (все публикации в журналах из списка ВАК) и 3-х тезисов докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

Во введении обоснована актуальность работы, а также специфика трифторметансульфонамида, как основного реагента, вокруг которого скоординировано проводимое автором исследование, поставлена цель – расширение исследований в области окислительного присоединения трифламида и его производных и аналогов с непредельными субстратами, развитие методов получения на этой основе разнообразных азотсодержащих линейных и гетероциклических соединений, а также изучение свойств, строения и реакционной способности полученных веществ; сформулированы задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава (литературный обзор) посвящена обобщению и анализу существующих подходов к синтезу сульфонамидных соединений путём реакций сульфонамидов с непредельными соединениями под действием окислителей. Литературный обзор хорошо структурирован и логично изложен, автор продемонстрировал умение находить и работать с научной информацией, ссылается на современные (актуальные) публикации по рассматриваемому вопросу. Замечаний по первой главе нет.

Результаты собственных исследований представлены и обсуждены во второй главе; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе.

Обсуждение результатов изложено на 44 страницах, и при этом обосновано разделено на 6 разделов. Хотелось бы отметить не только большой объем синтетической работы, но и сложность проведенных синтезов – в некоторых случаях в ходе реакций выделялись целые наборы (шесть и более!!!) продуктов, каждый из которых был выделен в индивидуальном виде и однозначно идентифицирован. Данный факт определенно позволяет охарактеризовать автора как сложившегося химики-синтетика, умеющего не только провести экспериментальную часть работы, но и проанализировать и интерпретировать полученные результаты. Достоверность и надежность результатов обеспечена использованием современных методов синтеза, тщательного разделения смесей продуктов с помощью колоночной хроматографии, и идентификации и анализа синтезированных соединений методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{29}Si, масс спектроскопии, в том числе высокого разрешения (HRMS), ИК спектроскопии, элементного анализа. Для ряда новых продуктов методом рентгеноструктурного анализа была установлена

молекулярная структура. Особо хотелось бы выделить раздел 2.6, посвященный рассмотрению конкурентной ассоциации N,N'-(3-алкоксипропан-1,2-диил)-бис(трифламидов) **47**, **48** и N-(5-иодометил)-4-[(трифлил)морфолин-3-ил)метил]трифламида **50** в различных агрегатных состояниях. На мой взгляд данной раздел не просто уместен, он эффектно дополнил выполненную синтетическую работу в целом.

Также хотелось бы отметить обоснованность промежуточных выводов, которые делает автор по завершению каждого раздела. В частности, в разделе 2.1., при обсуждении неожиданного результата реакций амида **1** с алкенами **2-5** Антон Сергеевич предлагает возможный механизм протекания реакций, подкрепляя его квантовохимическими расчётами. И подобная конкретная обоснованность прослеживается во всей работе.

Экспериментальная часть (глава 3) замечаний не вызывает, анализ смесей и доказательство строения продуктов выполнены с помощью самых разнообразных современных методов исследования, в том числе с активным использованием метода РСА, что обеспечивает достоверность результатов.

Антоном Сергеевичем выполнен существенный объем экспериментальной работы, проанализирован и интерпретирован большой массив полученных результатов; в своей работе автор не только констатирует что происходит в тех или иных условиях, но и обоснованно объясняет «как» и «почему» это происходит.

Завершают диссертационную работу выводы и список цитированной литературы.

В целом, диссертационная работа Ганина А.С. оставляет впечатление большого синтетического исследования, выполненного автором на высокопрофессиональном уровне, и вносящего существенный вклад в химию фторорганических соединений. Выводы обоснованы и полностью отражают существо проделанной работы. Однако, по мнению рецензента, вывод 1 – максимально обобщает результаты всей работы в целом; все последующие же выводы раскрывают конкретные результаты по каждому из разделов диссертации.

В ходе ознакомления у рецензента возникли вопросы и замечания к диссертации:

1. При реакции амида **1** с алкенами **2-5** были выделены подукты иодсульфонамидирования. Были ли попытки провести «встречный синтез», вводя в реакцию вместо *N*-фенилтрифламида его иодированный аналог;
2. С. 49, схема 67. Чем можно объяснить тот факт, что электрофил ([*t*-BuOI]) далее атакует именно атом азота продукта моно-иодирования амида **1**, а не вступает в реакцию с продуктом бис-иодирования амида **1**. И в целом, возможно ли с помощью варьирования загрузки системы (*t*-BuOCl + NaI) сместить направление

реакции в сторону доминирующего образования продукта моно-иодирования амида **1**.

3. Раздел 2.3, схема 71. Непонятны расчеты авторы. Из схемы 71 следует соотношение реагентов **18** и **20** как 2:1, в то же время, в экспериментальной части указано, что исходные соединения **18** и **20** взяты по 8 ммоль. Далее автор акцентирует внимание на тот факт, что выход целевого продукта **21** составил 100 % и равен 1.93 г. Однако, если рассчитать теоретический 100%-ый выход продукта **21** исходя из указанного в экспериментальной части соотношения реагентов, то он должен составить 3.86 г.
4. Схема 74 Цитата «Как и с N-аллилтрифламидом **20**, мы провели для сравнения реакцию *N,N*-диаллилтрифламида **27** с аренсульфонамидами **22**–**25**. Оказалось, что реакция идет только по одной двойной связи и приводит к продуктам иодоамидирования **32**–**35**, и их изоэлектронному аналогу, продукту иодхлорирования **36**», однако в экспериментальной части указано мольное соотношение 1:1, не было бы уместно провести синтезы с большей загрузкой аренсульфонамидов **22-25**? И на сколько корректно использовать выражение «…оказалось, что реакция идет только по одной двойной связи…» при проведении синтезов в подобном мольном соотношении?
5. Автором проведены реакции *N,N*-диаллилтрифламида **27** с аренсульфонамидами **22**–**25**. Установлено, что реакция идет только по одной двойной связи и приводит к продуктам иодоамидирования **32**–**35** и продукту иодхлорирования **36.** При этом соотношение продуктов иодамидирования и галогенирования меняется в пользу последнего по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителя в сульфонамидной группе. Но в тоже время при реакции *N,N*-диаллилтрифламида $TfN(CH_2CH{=}CH_2)_2$ **27** с трифламидом (который в свою очередь характеризуется как реагент с более ЭО заместителем при сульфонамидном фрагменте) продуктов галогенирования зафиксировано не было.
6. По тексту работы встречаются незначительные редакционные недочеты. Например, раздел 2.4 – путаница в нумерации, например, соединение **43** это и продукт реакции *N,N'*-диаллилтрифламида с трифторацетамидом в системе *t*-BuOCl-NaI-MeCN, и ацетамид! Но стоит заметить, что в автореферате подобного огреха нет.

Замечания по работе носят частный характер и не снижают ее ценности, а также общего благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет

собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований.

Результаты работы отражены в 6 статьях в международных журналах и 3 тезисах докладов на конференциях. Автореферат и опубликованные работы по своему содержанию полностью соответствуют основным положениям и содержанию диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной специальности 02.00.03 "органическая химия".

Таким образом, диссертационная работа А.С. Ганина «Окислительное амидирование и трифламидирование непредельных гетероатомных соединений» полностью соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор – Антон Сергеевич Ганин ***заслуживает*** присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:

Доцент кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов химического факультета ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», канд. хим. наук.

_____ / Сокольникова Татьяна Викторовна /

ФГБОУ ВО «ИГУ»
ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Специалист по кадрам
Ю.Э. Голобокова
«18» 11

ул. К.Маркса, 1,
г. Иркутск, 664003
тел. 8(3952)52-11-09
E-mail: t.golobokova@rambler.ru

«18» ноября 2020 г.

Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Сокольниковой Т.В. **заверяю**: