

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института
химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН.

630090, Новосибирск,
ул. Институтская 3.
д.х.н. Опищук А.А.



Дата

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию 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

Химия фторорганических соединений активно развивается, и исследования в этой области актуальны как с точки зрения развития химической теории, так и в связи с необходимостью расширения круга новых фторорганических соединений, материалов и биологически активных веществ. С учетом этого, актуальность диссертационной работы А.С. Ганина не вызывает сомнений. Ее научная значимость определяется тем, что производные трифторметансульфоновой кислоты – сильнейшей органической кислоты – занимают особое и важное место в химии фторорганических соединений, и в работе получены новые, важные для современной органической химии результаты, существенно расширяющие наши представления о реакционной способности и препаративных возможностях этих производных. Практическое значение данной работы связано с разработкой ряда новых препаративных подходов, таких как одnoreакторная сборка некоторых труднодоступных моно- и бициклических азотистых гетероциклов, получение большого числа *N*-трифлилзамещенных амидинов и практически количественного синтеза на их основе новых имидазолинов и другие методологически интересные находки.

Диссертационная работа А. С. Ганина представляет собой продолжение и развитие исследований в области химии производных трифторметансульфонамида, на протяжении ряда лет успешно проводимых в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского

института химии им. А.Е. Фаворского. Диссертация изложена на 139 страницах, построена классически, и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы из 155 наименований. Во введении автор достаточно убедительно обосновывает выбор темы, цель работы, актуальность исследований, научную новизну и практическую значимость. Подчеркивается, что в работе сочетается химия фторорганических соединений и химия амидов и сульфонамидов, что придает дополнительный интерес этому исследованию. Следует отметить, что исследования по химии трифламида были поддержаны несколькими грантами РФФИ, в которых принимал участие и соискатель.

Литературный обзор на 34 стр. посвящен реакциям присоединения сульфонамидов, в т.ч. непредельных, N-замещенных, к алкенам и диенам, и дает достаточно полное представление о состоянии дел в этой области. В частности, обсуждается отличие гидроамидирования от окислительного амидирования, повышающего возможности дальнейшей функционализации продуктов. Литературный обзор свидетельствует о протекании реакций окислительного амидирования по пути образования как линейных аддуктов, так и различных продуктов гетероциклизации и является хорошим прологом к обсуждению собственных результатов.

Обсуждение результатов включает 6 разделов и начинается с изложения реакции алкенов с N-фенилтрифламидом – первой реакции окислительного трифламидирования с участием N-замещенных трифламидов. Сопоставление с ранее изученными в этой же лаборатории реакциями тех же алкенов с незамещенным трифламидом позволяют выявить эффект фенильного заместителя на ход реакции. Вступительная часть этого раздела кажется несколько затянутой, но результаты интересны и, на первый взгляд, неожиданны. Реакция приводит к продуктам ароматического иодирования реагента под действием окислительной системы, генерирующей электрофильный иод-катион, и его окислительного присоединения к алкену. Детально исследовано влияние условий реакции на выход основных и побочных продуктов, которые все выделены препаративно, что свидетельствует о большом объеме и тщательном выполнении синтетической работы. Строение всех продуктов доказано, в т.ч. методом РСА, предложен механизм реакции с привлечением методов квантовой химии.

Далее, короткий раздел посвящен попытке гетероциклизации стирола под действием бис(трифламидо)метана в имидазолин. Попытка не удалась, но были выделены продукты окисления реагента в окислительной системе t-BuOCl/NaI до бис(трифлил)мочевины и его гидролиза до трифламида, который реагировал со стиролом по ранее установленному пути.

Значительное внимание автор уделил реакциям окислительного амидирования ранее синтезированных в этой лаборатории N-аллил- и N,N-диаллилзамещенных трифламидов в

качестве субстратов. При этом, для сравнения поведения трифламида и нефторированных сульфонамидов, как реагенты были использованы также аренсульфонамиды и было показано различное течение реакций – трифламид давал симметричный трис(трифламидо)пропан, а аренсульфонамиды – только продукт хлорирования и циклодимеризации – бис(хлорметил)-N,N'-бис(трифлил)пиперазин, строение которого было доказано методом РСА, включая конфигурацию хиральных центров в молекуле. По-разному реагирует с трифламидом и аренсульфонамидами и N,N-диаллилтрифламид – в первом случае образуются как линейные аддукты, так и продукты гетероциклизации, а во втором – только линейные аддукты, причем лишь по одной аллильной группе, вторая не вступает в реакцию даже с избытком реагента. Причины этого, как отмечает автор, неясны. В заключение данного раздела автор предлагает механизмы исследованных реакций, хотя, на наш взгляд, причины различной реакционной способности далеки от полного понимания. Для сравнения с реакцией сульфонамидирования в следующем небольшом разделе изучены реакции тех же субстратов с трифторацетамидом и его нефторированными аналогами – ацетамидом и бензамидом. Несколько неожиданно, поведение всех изученных карбоксамидов оказывается одинаковым и аналогичным таковому у аренсульфонамидов, хотя моно- и диаллильные субстраты ведут себя по-разному. Почему влияние трифторметильной группы оказывается столь сильным в случае сульфонамидов и гораздо слабее влияет на ход реакции с карбоксамидами – остается неясным.

Самый большой раздел посвящен трифламидированию гетероатомных аллильных субстратов в присутствии различных окислителей. Следует отметить не очень удачное название раздела «... в окислительных условиях», как будто все предыдущие исследования были выполнены без окислителя. Следовало в названии указать «в присутствии различных окислителей». Фактически исследованы реакции трифламидирования аллиловых эфиров, диаллилового эфира, моно- и диаллилсиланов, ди- и триаллиламина, и диаллилтрифламида в присутствии различных окислительных систем. Экспериментально работа выполнена очень тщательно, с варьированием условий реакции, 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. Из наиболее интересных результатов можно отметить расщепление аллилсиланов с образованием силанолов и циклических силоксанов, и получение амидинов – продуктов типа Риттера внедрения молекулы ацетонитрила – при проведении реакции в присутствии N-галогенсукцинимидов. Для полученных галогенамидинов была осуществлена гетероциклизация под действием основания, и с выходами, близкими к количественным,

получены соответствующие имидазолины. Этот раздел является наиболее синтетически ценной частью диссертационной работы.

Заключительный раздел обсуждения результатов посвящен изучению ассоциации трех соединений, из большого числа полученных продуктов, с помощью ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов. Этот раздел несколько выпадает из общего "синтетического" сюжета работы и представляется необязательным, хотя он и прямо связан с предыдущим разделом. Автор отмечает, что данный раздел выполнен совместно со спектроскопистами и вполне обоснованно ограничивается констатацией того, что в разных фазовых состояниях (кристалл, масло, растворы, стекло) образуются водородосвязанные ассоциаты разного типа.

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

Работа содержит большой объем фактического материала и вносит значительный вклад в химию фторорганических соединений и в химию сульфонамидов. Выводы обоснованы и полностью отражают существо проделанной работы.

Работа не содержит существенных недостатков, которые ставили бы под сомнение общее положительное заключение. Помимо отмеченных выше недочетов, можно отметить некоторые опечатки, например, в конце стр. 64 вместо «продукт иодоамидирования типа **43**» должно быть «... типа **45**», поскольку **43** – это ацетамид. Расшифровку метода анализа натуральных зарядов на стр. 86 как «анализа орбитальной популяции природных связей» можно отнести на счет того, что автор не является химиком-теоретиком, и поставить в упрек скорее руководителю, чем соискателю. Вывод № 1 следовало бы дополнить словами «... и условий реакции». В выводе № 5 отмечено образование амидинов в присутствии NBS и NIS, однако почему-то никак не упоминается об их превращении в имидазолины – безусловном достижении работы.

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что 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 порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Ганин Антон Сергеевич – несомненно заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Результаты работы отражены в 4 статьях в международных журналах (RSC Advances, Chem. Select, Tetrahedron, J. Mol. Struct.), 2 статьях в Журнале Органической химии и тезисах

3 докладов на конференциях. Автореферат и опубликованные работы по своему содержанию полностью соответствуют основным положениям и содержанию диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной специальности "органическая химия".

Результаты диссертационной работы А.С.Ганина "Окислительное амидирование и трифламирирование непредельных гетероатомных соединений" могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Московском и Иркутском государственных университетах.

...

Автореферат диссертации и публикации по теме отражают основное содержание диссертационной работы.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на заседании Лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН 06 ноября 2020г.

.... дата

Василевский Сергей Францевич,
главный научный сотрудник Лаборатории магнитных явлений ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, ул. Институтская 3.

Тел: 8 913 735 89 84 E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru

Профессор по специальности «органическая химия»,
доктор химических наук



09.11.2020

подпись

дата

Подпись Василевского С.Ф. удостоверяю
Ученый Секретарь ИХКГ СО РАН, к.ф.-м.н. Пыряева А.П.



подпись

09.11.2020

дата