Отзыв на автореферат диссертации
Москалика Михаила Юрьевича «Реакции конденсации и окислительного амидирования с участием трифламида и его аналогов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Одной из важнейших задач органической химии является синтез азотсодержащих соединений, в том числе сульфонамидов и их фторированных производных. Производные трифламида широко используются в качестве эффективных катализаторов или реагентов, в медицине и фармацевтике для разработки и синтеза разнообразных лекарственных препаратов, а также в сельском хозяйстве как пестициды, инсектициды и фунгициды, что обусловлено их высокой кислотностью, липофильностью, каталитической активностью и особыми физическими и химическими свойствами. Применение производных трифламида в качестве реагентов позволяет избежать дополнительной функционализации и потенциально уменьшить количество стадий синтеза.

Диссертационная работа Москалика М.Ю. посвящена развитию методологии получения новых линейных и гетероциклических производных трифламида на основе его двух- и трехкомпонентных реакций конденсации с участием формальдегида и реакций присоединения к алкенам и диенам в окислительных условиях, а также сопоставлению реакционной способности трифламида, аренсульфонамидов и соответствующих карбоксамидов. Диссертация является продолжением и развитием исследований в области химии производных трифламида, проводимых в лаборатории элементоорганических соединений ИрИХ СО РАН под руководством профессора Шаиняна Б.А. и хорошо известных в России и за рубежом.

Автором получены результаты, несомненно, обладающие научной новизной, теоретической и практической значимостью, среди которых можно выделить следующие.

Результатом систематического исследования реакций амидирования с участием трифламида явилась яркая демонстрация его специфической реакционной способности, которая в большинстве случаев резко отличается от таковой для аренсульфонамидов.

В отличие от нефторированных сульфонамидов, трифламид дает линейные аддукты; состав продуктов крайне чувствителен к условиям реакции, что позволяет направить её в нужном направлении.

Москаликом М.Ю. обнаружены неизвестная ранее спироциклизация с участием метиленовой группы малонамида при взаимодействии трифламида с малонамидом и формальдегидом и уникальная перегруппировка с образованием 3,4,5,5-тетрафенилдигидрофуран-2(3H)-она при взаимодействии трифламида 1 с 1,1,4,4-тетрафенилбута-1,3-диеном, причем в отсутствие трифламида реакция не идет. Ни с аренсульфонамидами, ни с трифторацетамидом ничего подобного не происходит. В реакции 1,3-циклооктадиена с трифламидом обнаружена крайне редкая перегруппировка с сужением цикла до семичленного и образованием N-(3-формилциклогепт-2-ен-1-ил)трифламида. Интересные и неожиданные скелетные перегруппировки обнаружены в реакциях трифламида с норборненом и норборнадиеном, а также изменение направления реакции в зависимости от природы окислителя и растворителя.

Предложен способ получения N-сульфонилазиридинов путем окислительного амидирования алкенов нефторированными сульфонамидами: образуются линейные аддукты и пиперазины, ранее в таких реакциях не получавшиеся. Реакция трифламида с 1,5-гексадиеном позволила в одну стадию формировать 3,8-диазабицикло[3.2.1]октановый каркас, ранее требовавший до восьми препаративных стадий. С аренсульфонамидами такая однореакторная реакция не идет. В реакции с сопряженными 2,3-диметилбута-1,3-диеном и 2,5-диметилгекса-2,4-диеном формируется 3,6- диазабицикло[3.1.0]гексановый каркас, тогда как аренсульфонамиды дают линейные аддукты.

Взаимодействием трифламида с диаллилсульфидом получен первый представитель ранее неизвестных ациклических λ4-сульфанов, N,N'-(дипроп2-ен-1-ил-λ4-сульфандиил)бис(трифламиду), с хорошим выходом. В реакции трифламида с 1,3-циклогексадиеном получен моноаддукт с наиболее короткой из всех известных двойных C=C связей (1.227 Å). В реакции трифламида с диметил(дивинил)силаном основным является продукт десилилирования, 3-(трифторметилсульфонил)-5-(трифламидо)оксазолидин, тогда как с аренсульфонамидами получаются моно и диазиридины. С триметил(винил)силаном продукты типа Риттера образуются только с трифламидом, но не с аренсульфонамидами.

Особо следует отметить, что автор предлагает и обосновывает вероятные механизмы реакций с участием трифламида, привлекая как данные экспериментов, так и результаты квантово-химических расчетов, что позволило выявить причины специфического поведения трифламида. Москалик М.Ю. существенно дополнил существующие представления о реакциях трифламида и сульфонамидов в целом с непредельными соединениями.

Автором на высоком экспериментальном и теоретическом уровне выполнен огромный объем работы, результаты которой широко представлены в авторитетных изданиях, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus (36 статей, из них 4 обзора), хорошо апробированы на Всероссийских и международных конференциях (14 тезисов докладов). Актуальность и значимость выполненного Москаликом М.Ю. исследования подтверждает поддержка многими грантами Российского фонда фундаментальных исследований.

В качестве не принципиальных замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее.

1. Выводы 1 и 11 следовало бы вынести в заключение по диссертации.

2. При обсуждении механизмов реакций были использованы различные квантово-химические методы (например, страницы 12, 18, 20, 24), однако остается неясным, чем в каждом конкретном случае обусловлен выбор того или иного метода и базиса расчета.

Считаю, что Москаликом М.Ю. внесен крупный вклад в органическую и элементоорганическую химию – развито новое научное направление в химии фторорганических соединений и химии сульфонамидов. По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа соответствует п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, **Москалик Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.**

Профессор кафедры физической химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор

Верещагина Яна Александровна
26.04.2021 г.

КФУ, ул. Кремлевская, 18, г. Казань, 420008. Тел. (843)2337606; e-mail: jveresch@kpfu.ru

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГАОУ ВО «КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ОГРН 1021602841391 УПРАВЛЕНИЕ ДОКУМЕНТООБОРОТА И КОНТРОЛЯ
ПОДПИСЬ
Верещагиной Я. А.
Заверяю
Документовед