

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Гарагана Ивана Александровича «Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.3. Органическая химия

Известно, что сульфонамиды являются важным инструментом при создании разнообразных классов органических соединений с С-N связью. Поэтому рецензируемая диссертационная работа, являющаяся еще одним важным достижением научной школы проф. Б.А. Шаиняна и посвященная изучению окислительного сульфонамидирования широкого круга субстратов с кратными углерод-углеродными связями с целью поиска доступных путей синтеза новых амидинов и азотсодержащих гетероциклических производных, представляется важным и актуальным исследованием.

Основными итогами рассматриваемой работы можно считать изучение широкого спектра реакций окислительного аминирования алкенов, диенов и винилсиланов сульфонамидами в присутствии NBS в ацетонитриле. В частности, окислительное трифламидирование диенов в зависимости от строения непредельного соединения проходит как 1,2- либо 1,4-присоединение с формированием соответствующих ацетамидинов с высоким выходом. При замене алкенов производными стирола происходит образование вицинальных диаминов с ацетамидной и трифламидной группами. Установлено, что взаимодействие сульфонамидов с непредельными силанами демонстрирует серию неожиданных превращений и приводит в зависимости от выбранного окислителя к циклическим либо открытоцепным продуктам. Не менее интересно проходит сульфонамидирование камфена: либо с перегруппировкой скелета исходного субстрата, либо без нее. Весьма важной представляется роль растворителя в указанном превращении (ацетонитрил либо дихлорметан), кардинально влияющая на ход процесса. Трифламидирование аллилпроизводных в присутствии NIS и NBS приводит к ацетамидинам с двумя атомами галогена. Интересным примером синтеза замещенных имидазолинов является дегидробромирование бромзамещенных ацетамидинов в присутствии оснований. Это, на мой взгляд, является важной и практически значимой частью настоящего исследования. С другой стороны весьма интересна и установленная соискателем возможность циклизации продуктов трифлатного амидирования алкенов в ТГФ (производные **16-18**) в соответствующие замещенные оксазоканы.

Следует также отметить весьма представительный список публикаций в высокорейтинговых журналах, отражающих основное содержание диссертации.

В целом диссертационная работа И.А. Гарагана может рассматриваться как многоплановое и законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

**Основные замечания по автореферату сводятся к следующему:**

1. Автор довольно подробно характеризует особенности окислительного трифламидирования различных алкенов и диенов. Однако иногда остаются и «белые пятна»: почему, например, этот процесс не идет в случае 2,3-диметилбута-1,3-диена **21** и 2,5-диметилгекса-2,4-диена **22**? Констатация факта отсутствия реакции (только осмоление) присутствует (с. 8). А объяснения этому нет.
2. Фрагмент предполагаемого механизма галогенсульфонамидирования камфена (схемы **23** и **24**) логично обоснован более высокой способностью иода сравнительно с бромом стабилизировать соответствующий промежуточный катион. Однако, коль скоро анализируется механизм такого интересного превращения, было бы неплохо привести и стандартный энергетический профиль реакции: сам промежуточный катион иодония (если он формируется безбарьерно) – переходное состояние – продукт.
3. Судя по приведенным данным (схемы **17-19**) в ходе любого процесса сульфонамидирования камфена формируется побочный продукт **55** в количествах от 30% и выше (конкретика не указана). Имеются ли представления о причинах влияния природы исходного сульфонамида на выход продукта **55**?
4. Большинство реакций, исследованных в работе, проходят с хорошими, а иногда и с почти количественными выходами. Однако в ряде случаев неясно, почему в одностадийных процессах с образованием только одного продукта выходы оказываются 40% и ниже (схема **11**, соединение **43**, схема **25**, соединение **82**, схема **26**, соединение **83**, схема **27**, соединения **85** и **86**, схема **28**, соединение **89**, схема **30**, соединение **93**). Что это: просто низкая конверсия, осмоление или образуется что-либо еще?

***Сказанное не умаляет значимости полученных результатов.***

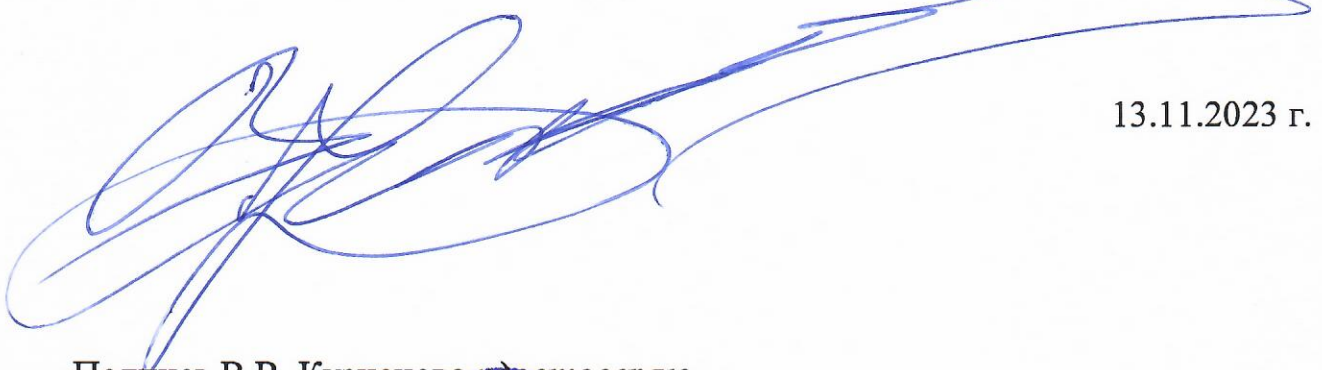
На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Гарагана Ивана Александровича «Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам», является научно-квалификационным исследованием, в рамках которого получены ценные в теоретическом и прикладном аспекте научные результаты в области органической химии, а именно, подробно изучены реакции окислительного аминирования алкенов, диенов, камфена и винилсиланов сульфонамидами с получением ценных продуктов. Данное исследование выполнено на высоком экспериментальном уровне. Представленная работа по своим качествам отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор Гараган Иван Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3 – Органическая химия.**

**Кузнецов Валерий Владимирович**, доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор кафедры «Физика» Уфимского

государственного нефтяного технического университета.  
E-mail: kuzmaggy@mail.ru; тел.: 8-903-31-26-775.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»;  
450064, РБ, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел.: (347) 242-03-70,  
e-mail: info@rusoil.net, адрес официального сайта организации:  
<http://www.rusoil.net>

«Я, Кузнецов Валерий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.165.01, и их дальнейшую обработку.»



13.11.2023 г.

Подпись В.В. Кузнецова *удостоверяю*  
Нач. ОРП



О.А. Дадаян

13.11.2023г