

## ОТЗЫВ

официального оппонента, к.х.н. Петунина Павла Васильевича на диссертацию Гарагана Ивана Александровича «Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационное исследование Гарагана Ивана Александровича посвящено такому **актуальному** исследованию как формирование связей C-N, которые наряду с образованием связи C-C, пожалуй, занимает лидирующее положение по важности как для органической химии в целом, так и ее отдельных направлений, например, синтез биологически активных веществ. Глобальная задача исследования декомпозирована до конкретной проблемы, а именно до изучения особенностей формирования связи C-N при взаимодействии непредельных соединений (алкенов и алкадиенов) с сульфонидами.

Структура представленной диссертации является классической по компоновке и содержанию. Работа изложена на 143 страницах, содержит 115 схем, 15 рисунков и 8 таблиц. Диссертационная работа состоит из литературного обзора, главы обсуждения результатов и экспериментальной части. Список цитируемой литературы (176 источников) оказывает приятное впечатление и демонстрирует умение работать с литературой. Содержание автореферата диссертации адекватно и полно отражает содержание текста диссертации.

В ходе работы были изучены несколько сходных реакций, вовлекающие в себя алкены, сульфонидами, окислитель и в некоторых случаях растворитель – например, ацетонитрил. Результатом стали серии продуктов присоединения различного строения. Варьированием условий протекания реакций удалось достичь определенной конфигурации продуктов, что имеет как **научную**, так и **практическую значимость**. Стоит отметить, что важным плюсом работы является работа изначально на достаточно больших загрузках исходных реагентов, что вселяет уверенность, что при необходимости эти реакции могут быть перенесены из колбы в реактор. Отдельно стоит выделить исследование реакции окислительного сульфонамидирования камфена, в результате которого были выявлены закономерности аминирования в зависимости от выбора сульфонида и окислителя. Важность этой части обусловлена большим интересом к производным камфоры как с точки зрения химической технологии, так и разработки биологически активных веществ.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также выступлениями на тематических конференциях.

Отдельным пунктом стоит отметить масштаб проведенных химических экспериментов, тщательность установления структур получаемых соединений, включая передовые методики двумерного ЯМР анализа и рентгеноструктурный анализ на монокристаллических образцах (что требует

определенных навыков работы в данной области), что является безусловным преимуществом диссертации.

К сожалению, как и все диссертации, данная работа не лишена некоторых дискуссионных моментов и вызывает ряд вопросов:

1. Применение тривиальных названий без указания на систематическую номенклатуру или номер этого соединения. Например, дихлорамин-Т.

2. Неудачные формулировки вроде «стабильного галогенониевого промежуточного продукта», хотя речь идет скорее о стабильном интермедиате.

3. Опечатки. Например, «гетроциклизацию».

4. Литературный обзор кажется недостаточно структурированным для того, чтобы четко было видно возможности для развития этой тематики, вероятно это связано с частой констатацией фактов превращений без анализа причинно-следственных связей.

5. В связи с тем, что тематика исследования достаточно специфична для стороннего читателя, стоит рассмотреть вариант четкого отображения, какие атомы в продукте соответствуют тем или иным исходным компонентам. Это можно реализовать, окрашивая каждый компонент реакционной смеси в свой отдельный цвет. Аналогично для механизмов реакций. Сюда можно отнести рекомендацию по четкому сопоставлению известных продуктов сходных трансформаций с обнаруженными. На основании сходств и различий в результатах можно делать прогностические модели для других субстратов, что является, по своей сути, одной из целей фундаментальных исследований.

6. На схеме 63 приведен механизм реакции, в котором неясен источник  $\text{HBr}$ . В результате реакции, согласно схеме, выделяется  $\text{Br}^+$ , но он не должен быть источником. Также вопросы к зарядовому балансу: после отрыва  $\text{TfNH}^-$  на молекуле остается заряд «плюс», который должен «уходить» вместе с протоном на следующей стадии, но после присоединения ацетонитрила заряд все равно остается. В качестве уходящих фрагментов два «плюса» и только один «минус». Сходная ситуация в случае схемы 66, где появляется еще один  $\text{TfNH}^-$ .

7. Интересно было бы услышать мнение диссертанта об источнике соединения 40 на схеме 67.

8. На схеме 70 приведен еще один механизм реакции. На третьем этапе выделяется  $\text{TfNH}^-$ , а на пятом этапе присоединяется  $\text{TfNH}$ , а не этот самый выделившийся  $\text{TfNH}^-$ . Чем обусловлен именно такой порядок присоединения реагентов?

9. В чем причина такой реакционной способности с камфеном (схемы 75 и 76)? На мой взгляд, разница между хлором и бромом не должна приводить к различным продуктам.

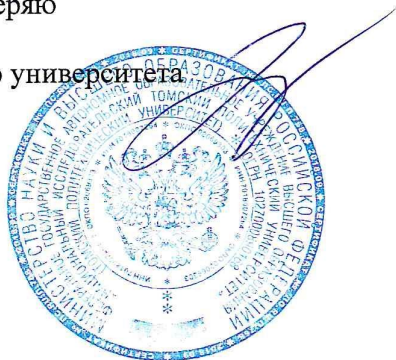
10. Рисунки 12 – 15 содержат странные упоминания водородных и галогенных связей I-I и F-F.

Вышеуказанные недостатки, безусловно, не являются принципиальными и не могут рассматриваться как препятствие для защиты диссертации и присуждения степени кандидата наук. Таким образом, можно заключить, что представленная диссертация Гарагана Ивана Александровича «Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам» соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. - Органическая химия.

Официальный оппонент  
Кандидат химических наук (02.00.03 Органическая химия),  
доцент Исследовательской школы химических и  
биомедицинских технологий,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»  
634050, Россия, г. Томск,  
Проспект Ленина, 30;  
Тел. +7 (3822) 60-63-33  
E-mail: petuninpavel@tpu.ru  
27.11.2023

Петунин Павел Васильевич

Подпись Петунина П.В. заверяю  
Ученый секретарь  
Томского политехнического университета



Кулинич Екатерина  
Александровна