

Отзыв

на автореферат диссертации И.А. Гарагана «Окислительное сульфонимирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.

Органическая химия.

Гетероциклические соединения, в особенности азотсодержащие, играют ключевую роль в современном дизайне лекарственных соединений. Сульфонамиды являются удобными строительными блоками для создания гетероциклических конструкций, а развитие на их основе современных методов формирования химической связи C–N остается важной и актуальной задачей для органического синтеза. Для формирования связи C–N эффективными являются реакции окислительного присоединения сульфонамидов к самым различным субстратам, содержащим одну или несколько связей C=C. При этом, поскольку методов высокоселективного окислительного амидирования алкенов и диенов немного, их реализация, развитие и совершенствование требует высокого синтетического мастерства.

Все вышесказанное делает исследования в области окислительного сульфонибования непредельных субстратов заслуживающими особого внимания.

Научная новизна и теоретическая значимость не вызывают сомнений и заключаются в проведении на высоком научном уровне систематических исследований реакций окислительного амидирования алкенов, диенов и винилсиланов сульфонамидами в присутствии *N*-бромсукцинимиды (NBS) и других окислителей в среде ацетонитрила. В этих исследованиях автором получены оригинальные результаты.

Важно отметить, что диссертантом впервые изучены реакции винилсиланов с трифламидом и аренсульфонамидами с образованием синтетически ценных продуктов сульфонибования.

Особо привлекательна реакция трифламидирования аллилгалогенидов и аллилцианида в присутствии *N*-иодсукцинимиды (NIS) и NBS в среде ацетонитрила с точки зрения получения продуктов, содержащих в своем составе, два атома галогена, в том числе различных, имеющих отличную друг от друга реакционную способность.

К синтетическому мастерству можно отнести исследования реакций окислительного сульфонибования камфена, как одного из главных представителей монотерпенов. Ценным является то, что в зависимости от природы галогенсукцинимиды имеет место два различных направления реакции: в присутствии NBS образуются продукты бромамидирования или ацетамидины с перегруппировкой камфенового каркаса, а в присутствии NIS перегруппировки не происходит и образуются исключительно ацетамидины.

Практическая значимость.

Важным практическим результатом данных исследований является то, что автором разработан метод синтеза *N*-сульфонилзамещенных бромацетамидинов путем взаимодействия субстрата, сульфонамида, NBS и ацетонитрила. Реакция трифламиды с производными стирола в ацетонитриле в присутствии NBS приводит к образованию вицинальных диаминов, содержащих ацетамидную и трифламидную группы. Получено большое количество синтетически ценных продуктов, которые могут быть строительными блоками для большого количества гетероциклических систем.

В рамках исследования разработан одnoreакторный метод синтеза имидазолинов с количественным выходом на основе реакции гетероциклизации бромзамещенных ацетамидинов в присутствии основания.

Работа выполнена с использованием современных методологий на самом высоком научном уровне, с адекватным использованием современных физико-химических методов

анализа, поэтому достоверность представленных в диссертационной работе результатов не вызывает сомнений. Важно отметить, что работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 22-73-00105 и № 22-13-00036). Результаты исследований в достаточной мере представлены в печати: опубликовано 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в реферативные базы данных Web of Science и Scopus, а также тезисы трёх докладов, представленных на всероссийских конференциях.

После ознакомления с материалами, представленными в автореферате, хотелось бы уточнить некоторые особенности описанных химических взаимодействий:

1. В автореферате автор приводит фразу «В присутствии NIS, $\text{PhI}=\text{O}$, $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, $\text{PhI}(\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O})_2$, $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ реакции не протекают вовсе». Здесь имеется ввиду реакция трифламида **1** со стиролом **2**. Хотелось уточнить – был выделен исходный стирол и трифламид? Как известно, Реакция стирола с соединениями поливалентного иода изучена обстоятельно. Например, известно, что стирол в присутствии 5 моль. % TfOH при комнатной температуре реагирует со стиролом в дихлорметане с образованием диацетата с конверсией 97% [[dx.doi.org/10.1021/ja110805b](https://doi.org/10.1021/ja110805b)] J.Am.Chem.Soc.2011, 133, 3658–3667].
2. Какой предположительный механизм реакции, приведенный на схемах 1 и 2?

Таким образом, заявленная тема исследования является актуальной, полученные результаты вносят весомый вклад в химию функционализации кратных связей. Были получены ценные вицинальные диаминоаддукты. Выводы, сделанные по результатам проведенных исследований, обоснованы. Считаю, что диссертационная работа Гарагана Ивана Александровича «Окислительное сульфонимирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013г и в редакции №1539 от 11.09.2021г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гараган Иван Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

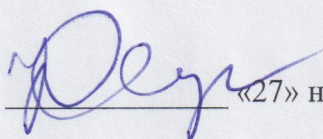
Главный научный сотрудник ИШХБМТ, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), профессор

634034 г. Томск пр. Ленина 30

E-mail: yusubov@tpu.ru

Тел.: 8(3822)606119

Юсубов Мехман Сулейман оглы



«27» ноября 2023 г.

Подпись д.х.н., профессора Юсубова М.С. заверяю:

Ученый секретарь ТПУ



Е.А. Кулинич