

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.165.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 19 декабря 2023 г. № 9

О присуждении **Гарагану Ивану Александровичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительное сульфонамидирование непредельных субстратов – путь к новым амидинам и гетероциклам» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 10 октября 2023 г., протокол № 8 диссертационным советом 24.1.165.01 (Д 003.052.01), созданным на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета №105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Гараган Иван Александрович, 1995 года рождения, в 2019 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

Со 2 сентября 2019 г. по 31 августа 2023 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 1.4.3. Органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Москалик Михаил Юрьевич, заведующий лабораторией элементоорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Трушков Игорь Викторович доктор химических наук, доцент, ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, лаборатория направленной функционализации органических молекулярных систем, заведующий лабораторией;

2. Петунин Павел Васильевич кандидат химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, доцент; дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск в своём положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, доцентом, главным научным сотрудником лаборатории гетероциклических соединений Тихоновым Алексеем Яковлевичем, отметила: **актуальность** исследования обусловлена широким применением сульфонамидов во многих областях химии (в том числе

как аминирующих агентов), медицины, сельского хозяйства. Полученные при окислительном сульфонамировании вицинальные диамины, содержащие ацетамидную и трифламидную группы, представляют самостоятельный интерес, а амидины являются структурным звеном для получения гетероциклических соединений.

Научная новизна работы заключается в выявлении закономерностей протекания реакций сульфонамирования как в зависимости от природы сульфонамида, субстрата и растворителя, так и от окислительной системы. Экспериментально показано, что окислительное сульфонамирование применимо для широкого ряда субстратов: алкены, диены, триены, аллильные производные и винилсиланы. Основным классом продуктов, которые были получены в работе, являются *N*-сульфониламидины, некоторые из которых были функционализированы до имидазолинов, являющихся представителями семейства азотсодержащих гетероциклических соединений.

Замечания по диссертации связаны с неточностями и опечатками, уточнением данных некоторых приведённых в литературном обзоре схем реакций, отсутствием в списке литературы нескольких работ, опубликованных в соавторстве с соискателем. Отмечается, что желательно было представить литературный обзор в более аналитической форме.

По своему объёму, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа является научно-квалификационной и, безусловно, соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" от 24 сентября 2013 г. № 842, а Гараган Иван Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, все по теме диссертации, **5 опубликовано в рецензируемых научных изданиях** (ChemistrySelect, 9 стр.; Tetrahedron, 9 стр.; J. Organomet. Chem., 8 стр.; Molbank 4 стр.; Molecules, 15 стр.).

Содержащиеся в публикациях материалы (анализ литературных данных, методики проведения эксперимента, интерпретация результатов) были получены при непосредственном участии соискателя; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены получению *N*-сульфонилзамещённых амидинов, имидазолинов и сульфонамидных моноаддуктов, то есть представителей различных подклассов азотсодержащих соединений.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Moskalik M.Y. Solvent-dependent oxidative triflamidation of alkenes and *N(O)*-heterocyclization of the products / Moskalik M.Y., Garagan I.A., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // Tetrahedron. – 2021. – V. 88. – P. 132145.

2. Moskalik M.Y. Oxidative sulfonamidation of O-containing vinylsilanes. A new route to novel heterocycles and amidines / Moskalik M.Y., Garagan I.A., Ganin A.S., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Shainyan B.A. // J. Organomet. Chem. – 2021. – V. 951. – P. 122010.

3. Garagan I.A. Regioselective Oxidative Halotriflamidation of Dienes and Trienes as a Route to New Amidines and Heterocycles / Garagan I.A., Moskalik

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии СО РАН), д.х.н. Малыхина Е.В. (Новосибирский институт органической химии СО РАН), д.х.н. Кузнецова В.В. (Уфимский государственный нефтяной технический университет), д.х.н. Юсубова М.С. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет), к.х.н. Паромова А.Э. (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).

В отзывах отмечается, что работа соответствует современным трендам развития химии сульфонамидов. Подчеркивается, что соискателем выполнен большой объём экспериментальных исследований, и получены ценные данные о реакциях окислительного сульфонамидирования субстратов с кратными связями, протекающих с образованием перспективных азотсодержащих соединений, в том числе амидинов и имидазолинов.

Замечания по автореферату касаются того, что, несмотря на большое количество соединений, охарактеризованных методом РСА, в нем отсутствуют данные о стереоизомерном составе продуктов реакций. Замечена неточность в одной из схем. Замечания имеют место и в отношении того, что в схемах автореферата, где ацетонитрил участвует в качестве реагента, его нужно было указывать вместе с исходными компонентами. В некоторых из схем стоило расставить стехиометрические коэффициенты. Также поднимается вопрос о том, рассматривал ли соискатель альтернативные механизмы протекания некоторых реакций.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их научными исследованиями и несомненной компетентностью в области химии азотсодержащих органических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается её широкой известностью по развитию методов органического синтеза, в том числе в области функционализации различных природных соединений, а также способностью определить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- Систематически изучены реакции окислительного амидирования и амидинирования алкенов, диенов, триенов и винилсиланов сульфонидами в присутствии *N*-бромсукцинимиды (NBS) в среде ацетонитрила, в результате чего разработаны методы синтеза широкого ряда новых функциональных амидинов и имидазолинов.
- Разработан метод синтеза *N*-сульфонилзамещенных бромацетамидинов путем взаимодействия непредельного субстрата, сульфонида, NBS и ацетонитрила.
- Впервые исследованы реакции окислительного сульфонидаирования камфена и выявлены закономерности их протекания в зависимости от выбора сульфонида и окислителя. В присутствии NBS образуются

продукты бромамидирования и/или ацетамидины. Реакции сопровождаются перегруппировкой камфенового каркаса. Напротив, в присутствии *N*-иодсукцинимиды реакции протекают с образованием исключительно ацетамидинов.

- На основе реакции дегидробромирования бромзамещенных ацетамидинов в присутствии оснований разработан однореакторный метод синтеза имидазолинов с количественным выходом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- Проведено систематическое исследование реакций трифламидов и аренсульфонамидов с алкенами и диенами, в том числе функциональнозамещенными, в присутствии различных окислительных систем; выявлены закономерности протекания этих реакций в зависимости от непредельного субстрата, амидирующего реагента, окислителя и растворителя.
- Исследованные реакции открывают возможности формирования азот-углеродных химических связей в мягких условиях и без использования агрессивных реагентов, например, молекулярного брома, что соответствует современным принципам зелёной химии.
- Работа вносит вклад в развитие представлений о реакциях непредельных соединений с трифламидом – одним из малоизученных представителей фторорганических соединений и открывает новые эффективные подходы к новым и/или труднодоступным органическим и элементоорганическим соединениям.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- Разработаны эффективные методы синтеза амидинов и гетероциклических структур на основе реакций окислительного сульфонамидирования линейных и циклических алкенов, диенов и триенов.
- На основе реакций с камфеном - важнейшим представителем класса монотерпенов получен широкий ряд *N*-трифторметилсульфонилзамещенных амидинов, которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для создания биологических активных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- Для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся.
- Идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по синтезу фторорганических соединений, в частности, на основе трифламида.
- Для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , и ^{29}Si ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, HRMS и элементный анализ, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех экспериментальных работ, непосредственном участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в рамках доклада недостаточно акцентировался факт различной регио- и диастереоселективности образования продуктов сульфонамидирования непредельных соединений в зависимости от использованного окислителя. Молекула ацетонитрила, являющаяся нуклеофильной частицей в реакциях амидинирования, должна обозначаться в схемах реакций не как растворитель, а как самостоятельный реагент.

Соискатель Гараган И.А. ответил на заданные ему вопросы и согласился с критическими замечаниями.

На заседании 19 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Гарагану И. А. ученую степень кандидата химических наук по итогам защиты диссертационной работы, при выполнении которой были решены задачи по систематическому изучению реакционной способности сульфонамидов и, в особенности трифламида, а также по разработке методов синтеза широкого ряда новых функциональных амидинов и имидазолинов, что вносит существенный вклад в развитие химии азотсодержащих соединений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (1.4.3 – органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доцент



Розенцвейг Игорь Борисович

Учёный секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

21.12.2023