

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Илькина Владимира Геннадьевича «Реакции тиоамидов с сульфониламидами, диазоацетамидами и 1-сульфонил-1,2,3-триазолами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Илькина Владимира Геннадьевича выполнена на кафедре технологии органического синтеза Химико-технологического института Уральского федерального университета и представляет собой серьезное исследование в области синтетической органической химии, посвященное изучению химического поведения тиоамидов в реакциях с сульфониламидами, диазоацетамидами и 1-сульфонил-1,2,3-триазолами. Работа выполнена на самом высоком мировом уровне, имеет несомненное научное значение и вносит ощутимый вклад как в химию тиоамидов, так и диазосоединений, представленных диазоацетамидами и диазоимидами. Полученные в ходе исследования тиоизомины, имидазолы и дигидротиофены имеют ценные фотофизические свойства и представляют большой интерес для медицинской химии.

Диссертационная работа объемом 214 страниц построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, насчитывающего 164 ссылки. Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Литературный обзор посвящен рассмотрению имеющихся данных по методам получения гетероароматических производных *N*-сульфонамидинов, а также по реакциям тиоамидов с предшественниками карбеноидов, сопровождающимся циклизациями или образованием двойной связи C=C в енаминонах.

В главе 2, которая состоит из трех крупных разделов, описывающих синтез гетероароматических *N*-сульфонамидинов, а также реакции тиоамидов с диазоацетамидами и тиоамидов акриловой кислоты с 1-сульфонил-1,2,3-триазолами и диазосоединениями, представлены основные научные результаты, полученные Илькиным В.Г. в процессе выполнения диссертационной работы. При

ознакомлении с материалами этой главы обращает на себя внимание тот факт, что первый раздел 2.1 посвящен изучению взаимодействия тиоамидов с сульфониламидами, которое ведет к образованию *N*-сульфониламидинов и стоит особняком от разделов 2.2 и 2.3, объединенных реакциями тиоамидов с диазосоединениями. Поскольку сульфониламидины далее нигде не используются, то тем самым нарушается цельность исследования. Считаю, что если бы оно было полностью посвящено реакциям тиоамидов с диазосоединениями, то работа только бы выиграла, так как полученных в этом направлении результатов более, чем достаточно (материалы трех статей в J. Org. Chem.).

Анализ главы 2 показывает, что научная новизна работы связана, главным образом, не столько с синтезом *N*-сульфониламидинов (в данном случае известную реакцию тиоамидов с сульфониламидами удалось распространить на получение гетероароматических сульфониламидинов), сколько с изучением взаимодействия тиоамидов и тиоамидов акриловой кислоты с диазоацетамидами и диазоимидами. Последние, как впервые было показано Геворгяном и Фокиным в 2008 г., образуются из 1-сульфонил-1,2,3-триазолов в присутствии родиевых катализаторов и, в отличие от диазокетонов, способны существовать в виде родиевых карбеноидов. Это фундаментальное открытие в настоящее время получило очень широкое развитие благодаря высокой реакционной способности Rh-иминокарбеноидов, а работа диссертанта в данной области химии вносит свой посильный вклад и является актуальной.

При изучении взаимодействия тиоамидов с диазоацетамидами в присутствии солей меди диссертанту удалось обнаружить, что в зависимости от строения исходных соединений эта реакция селективно протекает в одном из двух направлений и приводит либо к тиоизомюрнонам с интересными фотофизическими свойствами, либо, при замене ацетильной группы в диазоацетамидах на нитрильную, к цианоакриламидам. Механизм образования этих продуктов исследован с помощью квантово-химических расчетов и выглядит вполне убедительным. Кроме того, для одного из синтезированных тиоизомюрнонов описана неожиданная реакция с двумя молекулами диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты.

Реакции акрилтиоамидов с 1-сульфонил-1,2,3-триазолами, выступающими в качестве источника родиевых иминокарбеноидов, протекают как формальное [4+1] циклоприсоединение и с хорошими выходами дают разнообразные пентазамещенные дигидротиофены, включая их спироциклические производные. Строение продуктов, образующихся в виде диастереомерных смесей, строго подтверждено результатами РСА. Данная стратегия по созданию дигидротиофеновой системы была распространена и на диазоамиды, которые с акрилтиоамидами приводят к получению дигидротиофенов с новым набором заместителей. Реакция с диазоамидами в отличие от сульфонилтриазолов протекает в присутствии как родиевых, так и медных солей, давая в зависимости от использованного катализатора смеси продуктов с разным соотношением диастереомеров.

Глава 3 включает экспериментальную часть работы и содержит описание методов синтеза и характеристики всех вновь полученных соединений. Все методики, спектральные и аналитические данные оформлены аккуратно, в одном стиле и тщательно выверены. Строение всех синтезированных соединений подтверждено спектральными методами и РСА, а их чистота контролировалась данными HRMS. Автор хорошо владеет современными методами установления структуры сложных органических молекул и правильно трактует полученные экспериментальные данные.

В целом, Илькин В.Г. внес значительный вклад в химию тиоамидов и диазосоединений, обогатив ее как в теоретическом, так и практическом аспекте, а его кандидатская диссертация представляет собой интересную и добротную выполненную экспериментальную работу в области гетероциклической химии. По ее результатам опубликованы 4 статьи в высокорейтинговых журналах, из которых 2 статьи в журнале *J. Org. Chem.*, что свидетельствует о заметном вкладе диссертанта в мировую науку.

Обсуждение результатов написано грамотно и профессионально, а сама работа оформлена достаточно тщательно и аккуратно. Однако, ряд замечаний все же имеется.

1) Для удобства читателей было бы лучше, если бы нумерация соединений в автореферате и в диссертации совпадала.

2) На стр. 85 перепутана нумерация соединений, а вместо оптимизации условий проведения реакции с нитрилами следовало бы подробнее рассмотреть ее синтетический потенциал.

3) На схеме 1.34 в структуре diazocompounds **Л69** присутствует лишняя C=O группа, а на стр. 24, 26, 59 имеются опечатки.

4) Номера страниц, указанные в оглавлении, не всегда совпадают с номерами страниц в диссертации.

В процессе ознакомления с диссертацией возникли следующие вопросы:

1) Ацилазиды можно рассматривать в качестве предшественников ацилнитренов (реакция Курциуса), а известны ли примеры, в которых тозилазиды вели бы себя как тозилнитрены?

2) Можно ли реакцию металл-карбеноидов с тиоамидами, которую обычно трактуют как протекающую через тиокарбонил-илидный интермедиат, рассматривать как [2+1] хелетропное циклоприсоединение, приводящее сразу к эписульфиду?

3) Аналогично, можно ли реакцию акрилтиоамидов с 1-сульфонил-1,2,3-триазолами рассматривать как хелетропное [4+1] циклоприсоединение?

4) Механизм, приведенный на схеме 1.32, предполагает образование на начальной стадии реакции карбенового интермедиата. Не логичнее ли допустить протекание сначала кислотно-основного взаимодействия с последующим замещением молекулы азота?

В заключение следует отметить, что диссертационная работа Илькина В.Г. представляет несомненный интерес для химиков-органиков, работающих в области гетероциклических соединений с полезными фотофизическими свойствами. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы, которая вносит весомый вклад в химию тиоамидов и хорошо апробирована. Считаю, что представленная работа «Реакции тиоамидов с сульфонилазидами, диазоацетамидами и 1-сульфонил-1,2,3-триазолами» представляет собой законченное исследование, соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия и отрасли химических наук и требованиям п. 9-14 Положения о

присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Илькин Владимир Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Согласен на размещение своих персональных данных в документах диссертационного совета УрФУ 1.4.06.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Зав. кафедрой органической химии и
высокомолекулярных соединений
Института естественных наук и математики
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
доктор химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

профессор

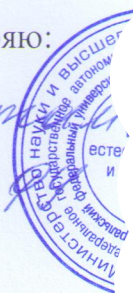
Сосновских Вячеслав Яковлевич

6 сентября 2023 г.

Почтовый адрес: Россия, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51
тел. 8(343)261-68-24; e-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru

Подпись Сосновских В.Я. заверяю:

Директор департамента
ФХИХ ИЕНМ УрФУ



Гаври
и.

Подпись
заверяю



ЗАМ. НАЧ
УДХО
Р.А.УМ.