

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
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 ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15 июня 2021 г. № 8

О присуждении Москаliku Михаилу Юрьевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация "Реакции конденсации и окислительного амидирования с участием трифламида и его аналогов" по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 03 февраля 2021 г., протокол № 2 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Москалик Михаил Юрьевич, 1986 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук "Реакции конденсации и гетероциклизации с участием трифторметансульфонамида" защитил в 2011 году в диссертационном совете Д 003.052.01, созданном на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е.Фаворского СО РАН; работает в должности старшего научного сотрудника в лаборатории элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

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

Официальные оппоненты:

1. Малыхин Евгений Васильевич, доктор химических наук, доцент, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, лаборатория гетероциклических соединений, главный научный сотрудник;

2. Трусова Марина Евгеньевна, доктор химических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий, директор;

3. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техносферной безопасности, профессор
дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург в своем положительном заключении, подписанном Бакулевым Василием Алексеевичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой технологии органического синтеза Химико-технологического института УрФУ указала, что работа представляет интерес как для

органического синтеза в целом, так и для фторорганической химии и химии сульфонамидов, являясь исследованием на стыке этих разделов органической химии. Актуальность работы не вызывает сомнений и обусловлена широким спектром химического и прикладного потенциала трифлаамидов, что позволяет применять их в качестве эффективных катализаторов или реагентов, проявляющих высокую NH-кислотность, липофильность, и в ряде случаев специфическую реакционную способность, отличную от таковой у нефторированных сульфонамидов.

Научная новизна работы заключается в разработке методов синтеза новых N-трифторметисульфонил производных на основе реакций окислительного присоединения к широкому ряду алкенов и диенов, проведенных впервые для такого важного класса сульфонамидов, как трифлаамиды.

Замечания по работе касаются возможности представления единого образца механизма присоединения сульфонамидов к двойной связи, некоторых неточностей и опечаток; относятся к стилю изложения результатов и не затрагивают основных выводов и содержания работы. Диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и значимости полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней").

Соискатель имеет 50 опубликованных работ, все по теме диссертации; 35 опубликованы в рецензируемых научных изданиях (2 статьи в RSC Advances, 5 и 15 стр; 1 статья в Organic and Biomolecular Chemistry, 11 стр; 1 статья в Molecules, 7 стр.; 1 статья в Успехи химии, 11 стр; 8 статей в Tetrahedron, 4, 5, 6, 7, 7, 9, 9 и 11 стр.; 1 статья в Computational and Theoretical Chemistry, 10 стр.; 1 статья в Magnetic Resonance in Chemistry, 5 стр.; 2 статьи в Chemistry Select, 5 и 5 стр.; 1 статья в Mendeleev Communications, 3 стр.; 1 статья в Pure and Applied Chemistry, 27 стр.; 15 статей в Журнале органической химии, 2 по 2 стр., 2 по 4 стр., 7 по 5 стр., 4 по 6 стр. и 1 по 7 стр.; 1 статья в Известиях академии наук, Серия химическая, 5 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Работы посвящены исследованию реакций трифторметансульфонамида с формальдегидом в кислых средах, а также его реакций с алкенами и диенами в присутствии окислителей.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shainyan B.A., Moskalik M.Y., Starke I., Schilde U. Formation of unexpected products in the attempted aziridination of styrene with trifluoromethanesulfonyl nitrene // Tetrahedron. 2010. V. 66, № 43. P. 8383-8386.
2. Shainyan B.A., Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Schilde U. Novel design of 3,8-diazabicyclo[3.2.1]octane framework in oxidative sulfonamidation of 1,5-hexadiene // Tetrahedron. 2014. V. 70, № 30. P. 4547-4551.
3. Shainyan B.A., Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Sterkhova I.V., Ushakov I.A. Oxidative addition of trifluoroacetamide to alkenes, 2,5-dimethylhexa-2,4-

diene and conjugated cyclic dienes // Tetrahedron. 2015. V. 71, № 45. P. 8669-8675.

4. Astakhova V.V., Moskalik M.Y., Shainyan B.A. Solvent interception, heterocyclization and desilylation upon NBS-induced sulfamidation of trimethyl(vinyl)silane // Org. Biomol. Chem. 2019. V. 17, № 34. P. 7927-7937.

5. Moskalik M.Y., Astakhova V.V., Shainyan B.A. Divergent reactivity of divinylsilanes toward sulfonamides in different oxidative systems // RSC Adv. 2020. V. 10, № 66. P. 40514-40528.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Васильева А.В. (Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет), д.х.н. Сигалова М.В. (Университет Бен-Гурион, Израиль), д.х.н. Кузнецова В.В. (Уфимский государственный авиационный технический университет), д.х.н. Артемьева А.В. (ИНХ СО РАН), д.х.н. Бардина В.В. (НИОХ СО РАН), д.х.н., проф. Верещагиной Я.А. (Казанский (Приволжский) федеральный университет)), д.х.н., проф. РАН Вацадзе С.З. (ИОХ РАН). В отзывах отмечается несомненная теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, концептуальный характер для химии азотсодержащих и фторированных органических производных. Было отмечено, что автором работы создана методология синтеза новых соединений на базе ионных и свободнорадикальных превращений с участием трифламида; в результате получены и охарактеризованы целые серии новых высокофункционализированных органических веществ, а также карбо- и гетероциклов, многие из которых обладают уникальными структурами. Из замечаний и вопросов можно отметить следующие: необходимость объединения выводов 1 и 11; отсутствие обоснования выбора окислительных систем для проведения превращений, а также обоснования выбора метода и базиса в квантово-химических расчетах; отсутствие детальных предполагаемых механизмов или постадийных схем образования некоторых соединений в автореферате; отсутствие объяснения причин низких выходов ряда соединений; отсутствие для некоторых соединений данных ИК-спектроскопии.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, химии фторорганических соединений и азотсодержащих гетероциклов, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью, достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- достигнут значительный прогресс в области органической химии на стыке химии трифлатов, сульфонамидов и гетероциклов. Автором разработана методология синтеза новых полифункциональных линейных аддуктов и гетероциклов на базе реакций неопределенных соединений с сульфонамидами и получен большой ряд новых продуктов, включая

гетероциклы нового типа;

- систематически исследована реакционная способность трифламида и его аналогов по отношению к формальдегиду, амидам дикарбоновых кислот, алкенам, сопряженным и несопряженным алкадиенам, включая гетероатомные (серу- и кремнийсодержащие), моноциклодиены, норборнен и норборнадиен.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- работа вносит крупный вклад в развитие представлений о реакциях трифламидов и сульфонамидов с непредельными соединениями и открывает новые эффективные подходы к новым и/или труднодоступным органическим и элементоорганическим соединениям;

- установлена зависимость направления реакций от строения реагентов и условий проведения. Анализ полученных экспериментальных данных позволил оптимизировать условия получения целевых продуктов и предложить пути их образования;

- систематически изучены двух- и трехкомпонентные реакции конденсации трифламида с формальдегидом и амидами, получены N-трифлилзамещенные триазиан, оксадиазиан и диоксазиан, а также другие линейные и гетероциклические продукты;

- впервые исследованы реакции окислительного сульфонамидирования винилсиланов трифламидом и аренсульфонамидами. Подтверждена уникальная реакционная способность трифламида в сравнении с нефторированными аналогами, показана критическая зависимость направления реакции от природы силана и окислителя и доказано образование продуктов галогенирования, галогенсульфонамидирования, гетероциклизации, десилилирования и захвата молекулы растворителя по реакции типа Риттера (с нитрилами или с ТГФ);

- впервые показано протекание скелетных перегруппировок с включением молекул растворителя в образующиеся бициклические и трициклические продукты типа Риттера на примере окислительного трифламидирования норборнена и 2,5-норборнадиена, ранее такие перегруппировки в условиях окислительного сульфонамидирования не наблюдались.

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

- впервые реакциями трифламида с диенами реализованы одnoreакторные сборки 3,8-диазабицикло[3.2.1]октанового каркаса, а также 3,6-диазабицикло[3.1.0]гексанов — важных для фармакологической химии структур. Описанные реакции принципиальным образом отличаются от известных окислительных реакций сульфонамидов с диенами, приводящих к замещенным азиридинам;

- разработаны методики синтеза новых функционализированных азотсодержащих линейных аддуктов и гетероциклов на основе реакций непредельных соединений с сульфонамидами, при этом функции, входящие в состав новых соединений, потенциально способны к дальнейшим превращениям.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось современное сертифицированное оборудование; результаты полностью воспроизводимы;
- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами,
- идея базируется на обобщении передового опыта исследований ведущих научных коллективов, работа является логическим продолжением исследования в области химии трифлатов;
- работа выполнена на высоком научном уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования: мультаядерной ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (HRMS) и PCA.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в формулировке задач; планировании и выполнении исследований; обработке и анализе полученных результатов; подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Москалика М. Ю. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований развито новое научное направление в химии фторорганических соединений и химии сульфонамидов, включающее синтез и превращения производных трифторметансульфонамида в реакциях с формальдегидом и непредельными субстратами. Совокупность исследований можно квалифицировать как значимое научное достижение в области химии трифлатов и сульфонамидов.

На заседании 15 июня 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Москалику М.Ю. ученую степень доктора химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 11 членов совета, дистанционно – 11. При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 – органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, воздержавшихся от голосования – 1 (Сидоркин В.Ф.).

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

Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

17.06.2021

