

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета на диссертацию Ильина Михаила Вячеславовича на тему: «Синтез и реакционная способность производных 2-замещенных 1,2,4-оксадиазолиевых солей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия

Диссертационное исследование Михаила Вячеславовича Ильина посвящено синтетическим аспектам химии новых представителей функционализированных N,O-азолов – 5-аминозамещенных 1,2,4-оксадиазолиевых солей. Функционализированные 1,2,4-оксадиазолы и 1,2,4-оксадиазолиевые соли благодаря своей разнообразной реакционной способности с участием практически всех кольцевых атомов, несомненно, входят в число привлекательнейших объектов исследования для органика-синтетика. Наибольший же интерес эти соединения представляют для гетероциклического синтеза, и в первую очередь, из-за их потенциальной способности участвовать в разнообразных *RORC* реакциях. Выполненное исследование состоит из двух тесно связанных между собой частей, первая из которых посвящена разработке метода синтеза 5-амино-1,2,4-оксадиазолиевых солей, а вторая – поиску их синтетически полезных трансформаций, которые могли бы инициироваться нуклеофильными реагентами. Главные цели, на которых были сфокусированы усилия диссертанта в работе по этим направлениям, были им успешно достигнуты. В частности им предложен достаточно эффективный метод получения 2-замещенных 5-амино-1,2,4-оксадиазолиевых солей из аминитронов и изонитрилов. Этот метод был протестирован на 11 нитронах и 9 изонитрилах, и продемонстрирована его высокая эффективность и незначительная чувствительность выходов продуктов к природе заместителей в субстратах. Вторая часть работы посвящена изучению реакций полученных оксадиазолиевых солей с N- и O-нуклеофилами: гидроксиламином, гидразинами, бензамидином и водой. Протестированные N-нуклеофилы, как выяснилось, могут работать в качестве трансаннелирующих реагентов, трансформирующих 1,2,4-оксадиазолиевую систему в 1,2,4-оксадиазольную, 1,2,4-триазольную и 1,3,5-триазиновую. Реакции с гидроксиламином и гидразинами представляют особый интерес, поскольку позволяют реализовывать в одnoreакторном режиме простую двухстадийную сборку двух очень перспективных для самых разнообразных применений систем: 5-амино-1,2,4-оксадиазольную и 5-амино-1,2,4-триазольную. Ценно то, что углеродные фрагменты конечной структуры собираются из разных исходных компонентов, что делает возможным использовать данную стратегию для быстрого синтеза обширных библиотек соответствующих 1,2,4-оксадиазол- и 1,2,4-триазолсодержащих соединений. Также стоит отметить и ту часть работы, которая посвящена синтезу ацилмочевин путем гидролиза 1,2,4-оксадиазолиевых солей, что демонстрирует принципиальную возможность их применения для получения сложных ациклических азотсодержащих соединений с высокой плотностью гетероатомов. К

достоинствам работы, безусловно, следует отнести также и тот факт, что интересные синтетические находки в виде новых реакций были подкреплены теоретическими исследованиями их механизмов, причем это касается как механистических деталей образования самого 1,2,4-оксадиазолиевого цикла, так и его реакций трансанелирования. Эти теоретические результаты, вне всякого сомнения, будут полезны тем, кому в дальнейшем предстоит применять и расширять 1,2,4-оксадиазолиевую стратегию синтеза азотистых гетероциклов. Таким образом, упомянутые выше моменты, касающиеся синтеза и реакций 1,2,4-оксадиазолиевых солей, определяют и несомненную научную новизну полученных результатов, и их практическую значимость.

Текст диссертации написан очень хорошим научным языком и выгодно отличается от текстов многих аналогичных диссертационных работ своей сбалансированностью информационной и аналитической составляющей представленного материала. Причем это касается не только главы, посвященной обсуждению полученных результатов, но и литературного обзора. В целом, в тексте встретилось очень незначительное количество опечаток и, в частности, нет таких, которые бы затрудняли чтение работы. Вместе с тем, в некоторых местах автор использует не очень корректные выражения. Например, на странице 49 фраза «Поскольку аминонитроны могут существовать в виде шести различных таутомеров (рисунок 4)...» некорректна, поскольку большинство из изображенных структур представляют собой геометрические изомеры. И совсем странное выражение «На поверхности потенциальной энергии были найдены два возможных механизма протекания этой реакции» было использовано на странице 54 при обсуждении механизма образования оксадиазолиевых солей. На той же странице вместо термина «ацилируются» лучше использовать термин «имидоилируются».

По прочтении диссертации возникли несколько вопросов.

1. На странице 58 указано, что: «..реакция с гидроксиламином приводила к образованию смеси 5-амино-1,2,4-оксадиазола (основной продукт) и 3-амино-1,2,4-оксадиазола (побочный продукт) в молярном соотношении примерно 95 : 5...». Как доказывалась структура побочного продукта?
2. Зачем было проводить расчеты нитронов в иных растворителях, кроме хлороформа, в котором проводились эксперименты? Что это дает для понимания механизма реакции?
3. Каков механизм образования 1-адамантиламмонийбромида (стр. 48)?
4. Почему при синтезе оксадиазолиевых солей не использовались карбонаты в качестве оснований? Это помогло бы решить проблему с хроматографической очисткой и удешевить синтез.
5. Среди синтезированных в работе соединений есть как впервые полученные, так и уже известные вещества. В экспериментальной части желательно бы было указать известные соединения и привести их литературные характеристики.

Перечисленные замечания совершенно не снижают общего хорошего впечатления от работы. В целом диссертация представляет собой целостное и добротное выполненное исследование. Все полученные результаты достоверны, и отражены в 3

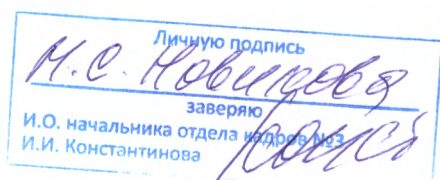
исследовательских статьях журнала *New Journal of Chemistry* и одной обзорной статье журнала *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Сделанные из представленных данных выводы вполне обоснованы и отражают научную новизну и практическую значимость проделанной работы.

Диссертация Ильина Михаила Вячеславовича на тему: «Синтез и реакционная способность» производных 2-замещенных 1,2,4-оксадиазолиевых солей» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Ильин Михаил Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3 - органическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Член диссертационного совета  
д.х.н., доцент, профессор кафедры  
органической химии  
Института химии СПбГУ

Новиков Михаил Сергеевич

Дата 15.02.2023



15.02.2023

