

ОТЗЫВ

председателя 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 научной специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Ильина М.В. посвящена синтезу 1,2,4-оксадиазолиевых солей и изучению их химических превращений. Актуальность работы обусловлена широким практическим применением соединений ряда 1,2,4-оксадиазола в качестве медицинских препаратов, а также в различных областях материаловедения (жидкие кристаллы, органические светодиоды и пр.). Однако, в настоящее время имеется очень мало сведений по синтезу и реакционной способности замещенных 1,2,4-оксадиазолиевых солей. Данная диссертационная работа восполняет этот существенный пробел в органической химии.

В литературном обзоре диссертации подробно рассмотрены известные на сегодняшний день методы синтеза 1,2,4-оксадиазолов и их солей. Кроме этого, проанализированы сведения о химических реакциях, в которые вступают данные вещества. Показано, что 1,2,4-оксадиазолы являются хорошим синтетическими предшественниками для получения различных соединений. По литературным данным имеется лишь две публикации посвященные изучению реакционной способности 1,2,4-оксадиазолиевых солей. Недостаток таких сведений и определил основное направление диссертационного исследования Ильина М.В.

Главное достижение работы Ильина М.В. – разработка нового метода синтеза 1,2,4-оксадиазолиевых солей на основе взаимодействия аминонитронов, изоцианидов и брома. Этому посвящена первая часть диссертации. Данная реакция была всесторонне исследована по условиям проведения, а также строения реагирующих субстратов. Установлено, что электронные донорно-акцепторные свойства заместителей как в аминонитронах, так изоцианидах существенно не влияют на время протекания процесса и выход целевых продуктов. Однако, при наличии стерически объемных заместителей в структуре изоцианида выход 1,2,4-оксадиазолиевых солей немного снижался. Ильиным М.В. предложен обоснованный механизм образования 1,2,4-оксадиазолиевых солей, включающий в себя ключевую стадию нуклеофильной атаки атома кислорода аминонитрона по атому углерода дибромизоцианида. Механизм реакции предложен, в том числе, с использованием данных квантово-химических расчетов.

Во второй части диссертации Ильиным М.В. исследованы реакции 1,2,4-оксадиазолиевых солей с разнообразными нуклеофилами: гидросиламином, гидразинами, водой, бензамидином. Это позволило разработать методы получения 5-амино-1,2,4-оксадиазолов, 5-амино-1,2,4-триазолов, N-ацилмочевин,

При этом, данные реакции можно проводить без выделения 1,2,4-оксадиазолиевых солей, просто добавляя в реакционную систему нужный нуклеофильный агент, путем одно-реакторного способа синтеза. Попутно в этом разделе диссертации автор работы приводит литературные данные об известных методах синтеза этих веществ и объективно сравнивает их с предложенными им подходами.

Работа прошла серьезную апробацию. Результаты исследования опубликованы в четырех статьях в ведущих международных химических журналах и доложены на четырех конференциях.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. При оптимизации условий синтеза 1,2,4-оксадиазолиевых солей (табл. 2, стр. 46 диссертации) автор работы проверил только два основания триэтиламин и трибензиламин. Возможно, нужно было провести реакцию и под действием др. оснований, таких как пиридин или неорганические вещества (карбонат калия и др.).

2. По поводу механизма образования 1,2,4-оксадиазолиевых солей (раздел 2.2.3.2 стр. 53 и далее диссертации), автор строит основные предположения о механизме реакции на основе квантово-механических расчетов. Согласно этим данным, реакция должна протекать через аминонитрон А, но не через иминогидросиламин В. Однако, экспериментальных подтверждений этому нет. На стр. 50 диссертации указано, что согласно литературным сведениям экспериментально методом ЯМР в растворе установить наличие этих таутомеров не удалось, из-за быстрого протонного обмена. Однако, можно было провести регистрацию спектров ЯМР при низкой температуре (-80°C), когда протонный обмен идет медленнее. Возможно, это позволило бы установить природу таутомерного равновесия между этими формами и более надежно обосновать механизм реакции.

3. В экспериментальной части диссертации необходимо было привести литературные ссылки на уже известные, описанные ранее вещества. Например, аминонитроны 134-144, ацилмочевины 212-222 должны быть известны по литературным данным.

Сделанные замечания не умаляют основные достоинства этой актуальной, интересной и объемной диссертации. Все поставленные в работе цели и задачи успешно и полностью решены.

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.

Председатель диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры органической химии
института химии СПбГУ



Засильев Александр Викторович

20.02.2023