

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Обыденнова Константина Львовича «Синтез, строение и свойства сопряженных дитиолан-, тиазол- и тиенилиденов на основе малонтиоамидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Тиоамиды – это обширный класс серосодержащих ациклических и гетероциклических соединений с общей структурой $R-C(S)-NR'R''$, обладающих высоким синтетическим потенциалом. При этом, тиоамиды, а также продукты их превращений, обладают различными практическими полезными свойствами, например, биологической активностью. Такие известные лекарственные препараты как тиамазол и карбимазол, эффективно применяемые для лечения тиреотоксикоза, созданы на основе циклических производных тиоамидов. Однако наибольшее применение тиоамидов связано с построением пяти-, шести- и семичленных гетероциклических систем. В то же время, в литературе имеются ограниченные сведения о химических трансформациях малондитиоамидов, поскольку этот класс соединений остается труднодоступным из-за сложности их получения. Уникальные свойства сочетания атомов азота и серы в гетероциклических системах и сопряженных экзоциклических двойных связей позволяет создавать материалы для молекулярной электроники. Диссертантом выполнена обширная исследовательская часть работы в отношении построения гетероциклических молекул на основе малон(ди)тиоамидов, изучения их химических и практически полезных свойств. Все это позволяет считать тему диссертационной работы Обыденнова К.Л. актуальной.

Текст диссертации изложен на 171 странице машинописного текста, состоит из введения, трех глав и заключения. Диссертация содержит 93 схемы, 8 таблиц, 57 рисунков и список использованных литературных источников из 183 наименования. Материалы диссертации изложены в 4 научных статьях (2 в иностранных журналах) и в 10 тезисах докладов конференций различного уровня.

Во введении автором обоснована актуальность работы, четко сформулирована цель, научная новизна и практическая значимость работы.

Вх. № 05-19/1-111
от 20.05.15 г.

Глава 1 (Литературный обзор) разбита на 3 подглавы, описывающие методы синтеза самих тиоамидов, которые могут быть получены тремя способами: тионирование амидов или гидросульфирование нитрилов с помощью реактивов Берцелиуса или Лавессона, присоединение изотиоцианатов, реакция Вильгеродта-Киндлера. Полученные тиоамиды находят применение в построении пятичленных (например, конденсация тиоамидов с α -галогенкетонами или эфирами по Ганчу для получения производных 1,3-тиазолов), шестичленных (1,3-тиазины) и семичленных (бензотиазапиноны) гетероциклических молекул. Также приведены данные о превращениях малондитиоамидов. Литературный обзор химических свойств тиоамидов и малон(ди)тиоамидов в полной мере раскрывает синтетический потенциал представленной работы, а приведенная практическая значимость тиоамидов и гетероциклов на их основе отражает актуальность данных исследований.

Глава 2 (Обсуждение результатов) содержит также два раздела: синтез новых пятичленных гетероциклических систем, содержащих экзоциклические двойные связи, на основе малон(ди)тиоамидов и химические и практически полезные свойства синтезированных гетероциклов.

В работе представлены метод синтеза малон(ди)тиоамидов и изучен их таутомерный и изомерный состав. Диссертантом подобраны оптимальные условия для получения 1,3-тиазолов из малон(ди)тиоамидов по методу Ганча или Кневенагеля.

Изучены реакции малон(ди)тиоамидов с ацетилендикарбоновыми производными. Варьирование состава реагентов и подбор условий реакций позволил получить сопряженные бициклические 1,3-тиазолидиноны. Диссертанту удалось подобрать условия для синтеза тиенильных производных.

Отдельный раздел посвящен изучению структуры полученных гетероциклических систем путем привлечения квантово-химических расчетов в сравнении с экспериментальными данными из РСА и циклической вольт-амперометрии для практического применения в сфере получения органических полупроводников.

Диссертантом подобраны условия для комплексообразования 3-оксотиаен-2(3H)-илиденов путем расчетного определения соотношения лиганда и ионов

металла посредством УФ-спектроскопии с последующим практическим получением соответствующего медного комплекса.

Проведен первичный скрининг ряда синтезированных гетероциклов на цитотоксическую активность, однако, вещества не проявили ощутимого эффекта. По-видимому, поиск наиболее активных соединений, в том числе с расширением типа биологической активности, в ряду гетероциклов на основе мало(ди)тиоамидов будет сферой дальнейших изысканий диссертанта.

Глава 3 (Экспериментальная часть) описывает методы синтеза и характеристики представленных в диссертационной работе соединений. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, поскольку диссертантом выполнен широкий спектр современных физико-химических методов анализа (ЯМР спектроскопия, включая двумерные корреляционные спектры, масс-спектрометрия, ИК и УФ-спектроскопия, РСА и др.).

Заключение диссертационной работы содержит логичные выводы по теме исследования.

Замечания по диссертационной работе:

1. В работе содержится ряд незначительных орфографических ошибок и неточностей.

Вопросы по диссертационной работе:

1. Наблюдалась или изучалась ли изомеризация аналогичных производных 1,3-тиазолидинона соединений **12a**, **12a-E** (диссертация, стр. 59, Схема 83)?
2. Для соединения **20** наблюдается гидролиз тиаамидной группы в мягких условиях до продукта **21** (диссертация, стр. 61, Схема 87). Какова стабильность по отношению к гидролизу тиаамидной группы других соединений такого типа?
3. Проводилась ли аналогичная реакция соединений **2a-d** с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты (диссертация, стр. 65, Схема 86)? Чем обусловлен выбор ацетилендикарбоновой кислоты для этой реакции, если в дальнейшем в аналогичных реакциях используется для этих целей её эфиры?

Замечания и вопросы по работе не снижают ее достоинства.

Диссертация Обыденнова К.Л. – это законченная научно-исследовательская работа, выполненная на достаточно высоком научном уровне, о чем свидетельствует список опубликованных работ автора. Диссертантом осуществлен большой объем теоретических и экспериментальных исследований, что характеризует Обыденнова К.Л. как высококвалифицированного химика-органика, способного решать комплексные и многостадийные задачи органического синтеза.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертации. Считаю, что рецензируемая диссертационная работа отвечает всем требованиям ВАК РФ, ее автору Обыденнову Константину Львовичу может быть присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

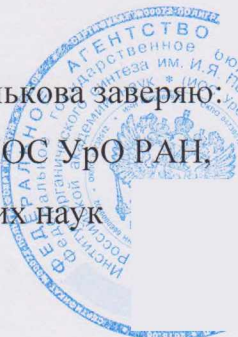
Работа отвечает всем требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 предъявляемым к диссертациям, а её автор – Обыденнов Константин Львович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник лаборатории
фторорганических соединений
ФГБУН Института органического синтеза
им. И.Я. Постовкого УрО РАН,
кандидат химических наук

Щегольков Евгений Вадимович
20.09.2015

Подпись Е.В. Щеголькова заверяю:
Ученый секретарь ИОС УрО РАН,
кандидат технических наук



Красникова Ольга Васильевна

Адрес: ул. Софьи Ковалевской, 22, Екатеринбург, Свердловская обл., 620137
Тел.: +7(343)3623491
E-mail: schegolkov@ios.uran.ru