

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Мусина Айрата Ильдаровича

«Синтез и превращение некоторых производных

гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Мусина Айрата Ильдаровича посвящена важной и актуальной проблеме – синтезу и анализу областей применения полифункциональных ацеталей и гем-дихлорциклопропанов. Эти распространенные карбо- и гетероциклические соединения находят применение в ключевых областях ТЭК (присадки к топливам, маслам и полимерам, растворители реагенты для повышения нефтеотдачи пластов, биоциды, и др.), АПК (гербициды, инсектициды и фунгициды, компоненты удобрений, стимуляторы роста и др.), медицине (бактерициды, антибактериальные, противомикробные, противовирусные средства, медико-фармацевтические материалы, и др.) и др.

Существующие пути получения производных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов в ряде случаев мало эффективны, поскольку требуют значительных затрат времени, при сравнительно небольших выходах целевых продуктов. В этой связи настоящая работа, направленная на разработку и усовершенствование способов синтеза карбо- и гетероциклических соединений данного типа важна и актуальна.

Научная новизна

Результаты диссертационной работы соискателя имеют важное значение для развития нефтехимии. Научная новизна результатов исследований заключается в том, что Мусин А.И. разработал новые методы синтеза и получил различные полифункциональные 1,3-диоксациклоалканы,

гем-дихлорциклопропаны, а так же соединения на их основе. Автором проведено селективное гидрирование замещенных ацил-1,3-диоксанов с использованием промышленно доступных металлсодержащих катализаторов и предложен подход к синтезу алкил-гем-дихлорциклопропанов на основе замещенных олефинов в условиях микроволнового излучения. Соискатель показал, что исходя из 4-метилен-2,2-диалкил-1,3-диоксоланов (циклические виниловые эфиры) могут быть получены новые простые эфиры, содержащие циклоацетальный и/или гем-дихлорциклопропановый фрагменты.

Практическая значимость диссертационной работы

Среди синтезированных соединений, согласно данным биологических испытаний, присутствуют вещества, обладающие гербицидной активностью (производные 5-ацил-1,3-диоксана), цитотоксическими и антимикробными (1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этилхлорацетат и бис-[1-(5-изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этил]-терефталат) свойствами, что дает основание рекомендовать полученные соединения для получения фармацевтических препаратов.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Научные положения и рекомендации, приведенные в диссертационной работе, основаны на анализе литературного материала и результатов собственных экспериментальных исследований. Выводы, сформулированные в диссертации Мусина Айрата Ильдаровича, научно обоснованы. В этой связи обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Достоверность и научная новизна диссертационной работы

Все положения, выводы и результаты диссертационной работы Мусина А.И. являются новыми, достоверными и подтвержденными экспериментально и документально.

Для доказательства структуры синтезированных в рамках работы соединений использован комплекс современных физико-химических методов исследования: спектроскопия ядерного магнитного резонанса ^1H , ^{13}C (с

применением двумерных методик), масс-спектрометрия др. В третьей главе исследования также приведены физические характеристики полученных соединений, поэтому достоверность представленных результатов очевидна.

Соответствие диссертационной работы заявляемым специальностям

Диссертационная работа соответствует заявленной специальности 1.4.12. «Нефтехимия», а содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.12: получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др. (п. 3); комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (п. 4).

В ходе выполнения работы соискатель: изучил процесс гидрирования 5-ацил-1,3-диоксанов на металлсодержащих катализаторах – Pd/C и Ni на кизельгуре и др.; предложил рациональные способы получения простых и сложных эфиров 5-оксиметил-1,3-диоксанов и 4-метилен-2,2-диалкил-замещенных-1,3-диоксоланов – циклических виниловых эфиров; экспериментально установил, что среди полученных соединений, присутствуют вещества, обладающие цитотоксическими, антикоагуляционными, противомикробными и гербицидными свойствами.

Общая оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом и оформления

Представленная к защите диссертационная работа Мусина Айрата Ильдаровича состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, который включает 122 наименований. Содержит 20 рисунков и 16 таблиц. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста.

Во введении автор убедительно аргументирует актуальность выбранной тематики исследования, определяет цели и задачи работы, а также новизну и значимость полученных результатов.

Литературный обзор хорошо систематизирован и содержит данные о способах синтеза замещенных *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклопанов, их реакциях и областях использования.

Большую часть диссертации соискателя занимает вторая глава – обсуждение результатов собственных исследований, в которой представлены способы и методы синтеза алкил- и алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов на основе полифункциональных диенов в условиях микроволнового излучения, новых ацил-1,3-диоксанов – производных кетонов линейного и ароматического рядов, 5-оксиалкил-1,3-диоксанов, простых и сложных эфиров, гидразонов и др., содержащих *гем*-дихлорциклопропановый и/или 1,3-диоксациклопановый фрагменты. Особое внимание следует уделить предложенному автором новому методу получения 5-оксиалкил-1,3-диоксанов гидрированием соответствующих 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии биметаллических катализаторов Pt/Re и Ni/Mo. Новизна предложенного способа синтеза подтверждена полученным патентом на изобретение (патент РФ №2770901, опубликован 25.04.22). Впервые автором были получены новые 1,1,2-тризамещенные-*гем*-дихлорциклопропаны – продукты дихлорциклопропанирования арилиденмалонатов. Описано использование галоидалкил-1,3-диоксоланов для получения соответствующих вторичных аминов, которые оказались активными в 3-х компонентной конденсации с параформальдегидом и диэтилмалонатом. Найдены доступные катализаторы и условия селективного присоединения спиртов различного строения к 2,2-диалкил-4-метилен-1,3-диоксоланам. Низкотемпературный озонлиз последних с хорошими выходами позволил получить 4-оксо-1,3-диоксоланы – циклические производные гликолевой кислоты. Дихлорциклопропанированием 2,2-диалкил-4-метилен-1,3-диоксоланов получены новые спиро-*гем*-дихлорциклопропаны. Мусиным А.И. для интенсификации химических реакций широко было использовано микроволновое излучение, применение которого, например, для реакций Манниха или конденсации, впервые позволило получить с высокими выходами новые третичные амины или олефины. Использование МВИ при дихлоркарбенировании двойных C=C связей в случае,

дихлорциклопропанирования арилиденмалонатов, позволило существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых *gem*-дихлорциклопропанов. Так же во второй главе представлен анализ спектральных доказательств (ЯМР ^1H , ^{13}C и хромато-масс-спектрометрия) использованием двумерных методик (HMBC, COSY и др.) полученных продуктов. Завершают вторую главу сведения о цитотоксичности, гербицидной, антикоагуляционной, противомикробной и др. активности синтезированных продуктов.

В экспериментальной части приведены методы и методики исследований которые проводил диссертант.

Содержание диссертации соответствует цели и задачам работы. Диссертационная работа Мусина А.И. представляется законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне, в которой представлены аргументированные выводы и результаты. Диссертация аккуратно оформлена, легко читается, написана в хорошем стиле и соответствует требованиям ВАК РФ.

Представленный автореферат диссертации отражает основные положения и выводы диссертации и соответствует предъявляемым требованиям.

Апробация полученных результатов

Материалы диссертационной работы представлялись на следующих конференциях:

1. Научной школе-конференции «Лучшие катализаторы для органического синтеза» (Москва, 2023);
2. Всероссийской научной конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» Школа-конференция молодых ученых «Органическая химия: традиции и Современность» (Домбай, 2023);
3. XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2023);

4. Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения» (Стерлитамак, 2023);
5. VIII Всероссийской молодежной конференции (Уфа, 2023);
6. Восьмом международном экологическом конгрессе «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов ELPIT 2021» (Самара, 2021);
7. VII Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения» (Краснодар, 2023);
8. Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2022);
9. XII Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, 2021);
10. Всероссийской научной конференции с международным участием «Современные проблемы органической химии» (Новосибирск, 2023).

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

При анализе диссертационной работы Мусина Айрата Ильдаровича возникли следующие вопросы, замечания и рекомендации:

- Автору нужно было более тщательно подойти к анализу литературных данных и больше внимания уделить обсуждению влияния условий на образование и выход продуктов реакции;
- В тексте диссертации отсутствует информация о применении использованных гетерогенных катализаторов в промышленности и условиях их работы;
- Методами двумерной спектроскопии следовало сделать конформационные отнесения для алкоксипроизводных 2,2,4,4-тетразамещенных-1,3-диоксоланов;
- Для впервые синтезированных соединений полезно привести результаты элементного анализа или спектроскопии ЯМР высокого разрешения;

- Не указано время экспонирования клеточных линий при определении цитотоксичности и не указано, какая плазма использовалась при определении антикоагуляционной активности;

- В работе имеются опечатки (стр. 60, 78, 88 и др.) и неудачные выражения (применяется термин «ХМС-спектрометрия», что некорректно, поскольку аббревиатура «ХМС» включает спектрометрию, правильнее было бы использование общепринятого обозначения – ГХ-МС) однако эти замечания не снижают ценности представленной диссертационной работы.

Кроме того, результаты диссертационной работы следует использовать при подготовке лекционных или практических материалов в ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Заключение

При оценивании диссертации Мусина Айрата Ильдаровича «Синтез и превращение некоторых производных *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия (химические науки) следует, в первую очередь, отметить важность и актуальность полученных результатов, их безусловную новизну и существенную ценность для практического использования в нефтехимии. Работа является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена научная задача рационального получения новых карбо- и гетероциклических соединений с использованием промышленно доступных нефтехимических реагентов. Научные исследования соискателя развили и расширили ряд разделов нефтехимии в области *гем*-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов.

Рассматриваемые в диссертации задачи соответствуют паспорту специальности: 1.4.12. «Нефтехимия» (п.3 «Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др.» и п.4 «Комплексная переработка нефти и

природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения»).

По своей научной новизне, практической значимости и объему выполненных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к диссертации на присуждение учёной степени кандидата наук, а её автор Мусин Айрат Ильдарович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент:



/ Акопян Аргам Виликович

доктор химических наук (1.4.12 - Нефтехимия)

доцент кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

«16» января 2024

Подпись Акопяна Аргам Виликовича заверяю

И.о. декана химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», доктор химических наук, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

«16» января 2024

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Телефон: +7 (495) 939-24-48; факс: +7 (495) 932-88-46;

E-mail: arvchem@yandex.ru