

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

Современные методы и технологии переработки углеводородного сырья включают крупнотоннажное производство полиолов, непредельных углеводородов и ароматических соединений. Эти соединения представляют собой базу (платформу) для создания широкой гаммы полифункциональных малотоннажных продуктов, реактивов, реагентов и материалов, способных успешно замещать импортные образцы. Разработка методологии синтеза ценных биоактивных соединений из доступных нефтехимических реагентов, содержащих циклоацетальный и/или гем-дихлорциклопропановый фрагменты, является важной задачей нефтехимии. Соединения, содержащие карбо- и гетероциклические фрагменты, применяются в качестве гербицидов и регуляторов роста растений, ингибиторов коррозии, добавок к полимерам. Кроме того, работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2022-0007 «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики». В связи с перечисленным, работа Мусина Айрата Ильдаровича, посвященная получению, реакциям гем-дихлорциклопропанами и 1,3-диоксациклоалканами, а также изучению строения и свойств полученных соединений, является важной и актуальной.

Общая оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом и оформления

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана, который включает все аспекты исследований, связанные с разработкой методов синтеза.

Диссертационная работа содержит все необходимые разделы (введение, основное содержание, выводы и список используемых источников). Изложена на 122 страницах, включая 16 таблиц и 20 рисунков.

Во «Введении»:

- раскрыты актуальность темы исследования;
- определены цель и задачи;
- сформулированы положения, обладающие научной новизной;
- представлена теоретическая и практическая значимости работы.

Литературный обзор состоит из 3 разделов, в которых описаны методы синтеза ацеталей различного строения, *гем*-дихлорциклопропанов и их производных; реакции ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов; сведения о биологической активности ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов.

Большую часть диссертации (стр. 24-65) занимает раздел «Обсуждение результатов». Так, в данном разделе показаны итоги работы в области гидрирования, конденсации, алкилирования, дегидрохлорирования с участием ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов. Основу экспериментальной работы составляет получение алкил-, алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов и 5-ацил- и 5-оксимети-1,3-диоксанов. Соискателем предложены методы синтеза замещенных карбо- гетероциклических соединений в условиях микроволнового излучения, которое позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых веществ. Впервые автором на металлсодержащих катализаторах Pt/Re, Ni/Mo и «Ni на кизельгуре» в проточной установке осуществлено с высоким выходом и селективностью

гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов в 5-оксиалкил-1,3-диоксаны. Так же Мусиным А.И. было предложено использование галоидалкил-1,3-диоксоланов для получения соответствующих вторичных аминов, которые оказались активными в 3-х компонентной конденсации с параформальдегидом и диэтилмалонатом. Отметим, что данная реакция аминометилирования в условиях термического нагрева не осуществима, однако автор предложил использовать микроволновое излучение, которое позволило успешно получить основания Манниха, содержащие гем-дихлорциклопропановый фрагмент. Так же автором достаточно широко были использованы возможности ЯМР-спектроскопии с использованием двумерных методик.

Экспериментальная часть демонстрирует методы, предпринятые для выполнения поставленной цели. Стратегия синтеза целевых молекул преимущественно базируется на методологиях органического синтеза. В этой части диссертации даны физико-химические и спектральные характеристики полученных веществ.

Материал изложен в четкой логической последовательности и позволяет однозначно интерпретировать новизну и практическую ценность работы, ее достоверность.

Завершают работу выводы (7 позиций), которые соответствуют поставленным задачам и в полной мере отражают полученные автором результаты.

Диссертационная работа Мусина А.И. представляется экспериментальным законченным исследованием, выполненным на высоком современном экспериментально-теоретическом уровне.

Достоверность представленных результатов обеспечивалась применением апробированных, а также оригинальных методов и методик. Экспериментальные исследования были осуществлены на оборудовании, прошедшем государственную поверку.

Соответствие паспорту заявленной специальности

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

Научная новизна

Результаты диссертационной работы соискателя имеют несомненно важное значение для развития нефтехимии. Наиболее значимые из них:

1. Выполнен синтез алкил- и алкенил-гем-дихлорциклопропанов на основе полифункциональных диенов в условиях микроволнового излучения.
2. Установлено, что использование микроволнового излучения при дихлоркарбенировании двойных $C=C$ связей в арилиденмалонатах позволяет существенно снизить температуру, уменьшить продолжительность реакции и повысить выход целевых 1,1,2-тризамещенных гем-дихлорциклопропанов до 92%.
3. Впервые на металлсодержащих катализаторах (Pd/C, Pt/Re, Ni/Mo и «Ni на кизельгуре») осуществлено гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов в 5-оксиалкил-1,3-диоксаны.
4. Получены новые производные 5-ацил-, 5-оксимети-1,3-диоксанов, 4-метилен-1,3-диоксоланов и гем-дихлорциклопропанов.

Практическая значимость диссертационной работы

Согласно биологическим испытаниям среди синтезированных соединений выявлены вещества, обладающие разнообразной активностью: гербицидной (эфиры монохлоруксусной кислоты), цитотоксической (эфиры терефталевой кислоты) и антимикробной (производные 5-ацил-1,3-диоксана).

Это дает право рекомендовать полученные соединения для дальнейшего изучения областей их эффективного использования.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных трудах, в том числе: 6 статей опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ и в базы данных Scopus и WoS, 11 работ в материалах международных, всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Соответствие содержания автореферата основной идее и выводам диссертации

Автореферат (всего 24 стр.) выдержан по форме, аккуратно оформлен в соответствии с требованиями ВАК РФ и отражает основные положения диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

В литературном обзоре: 1. На всех схемах соискателю необходимо было привести нумерацию соединений, условия реакций, выход продуктов, что положительным образом сказалось бы на их восприятии.

2. На странице 15 из описания к схеме 15 остается не ясным, что является катализатором указанного превращения. Одновалентная соль золота?

3. В комментарии к схеме 18 обсуждается получение четырех индивидуальных соединений, тогда в схеме реакций отображено образование только одного производного.

В разделе обсуждение результатов: 1. Для некоторых соединений (например, **3а**, **3б**, **5**, **6а**, **6б** и др.) с целью придания им корректных названий (по правилу ИЮПАК) необходимо использовать *R/S*-номенклатуру. Полностью отсутствует упоминание хиральных атом углерода,

наличествующих в структурах большого числа производных (например, **3а, 3б, 6а, 6б, 34-39** и др.).

2. В исследовании, связанном с гетерогенно-каталитической изомеризацией, не приведена аргументация выбора цеолита SAPO-34. Указанный тип цеолита был ранее использован в подобном превращении?

3. На взгляд соискателя, каковы причины наибольшей активности Pd/C в процессе гидрирования диоксанов **28-33**?

4. Выбор соединений для скрининга биологической активности не обоснован. В таблице 14, где приведены результаты оценки противомикробной активности, отсутствуют данные для препаратов сравнения.

5. В работе имеются опечатки: на странице 19 вместо «поли-1,1-дихлорциклопропанов» должно быть «гем-1,1-дихлорциклопропанов»; на странице 31 вместо «ПМР» должно быть «ЯМР»; таблица 3 на странице 34 в диссертационной работе отличается от таблицы 1 в автореферате, хотя должны быть идентичными; на странице 36 вместо «спирт» должно быть «кетон»; на странице 50 в слове «мольного» пропущена буква «ь».

Указанные замечания носят технический или дискуссионный характер, не затрагивают суть работы и не ставят под сомнение обоснованность выводов диссертации.

Заключение

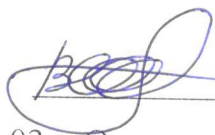
В диссертации Мусина Айрата Ильдаровича «Синтез и превращение некоторых производных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия (химические науки) следует, в первую очередь, отметить важность, актуальность, новизну и существенную ценность полученных результатов. Работа является самостоятельным законченным научно-квалификационным исследованием, в котором решена научная задача получения новых карбо- и гетероциклических соединений на основе полифункциональных

нефтехимических реагентов. Научные исследования Мусина А.И. развили и расширили ряд разделов нефтехимии в области циклических соединений.

По своей научной новизне, практической значимости и объему выполненной работы диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к диссертациям на присуждение учёной степени кандидата наук. Мусин Айрат Ильдарович показал себя специалистом в области нефтехимии и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент



/ Кирсанов Виктор Юрьевич
кандидат химических наук (02.00.03 – Органическая химия,
02.00.16 – Медицинская химия),
научный сотрудник лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

«25» января 2024 г.

Адрес: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 141

E-mail: zorge31-3@mail.ru, телефон: +7-987-044-18-85

Подпись Кирсанова В.Ю. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН,

канд. хим. наук



Кизязбаева Земфира Сабитовна