

**УТВЕРЖДАЮ**

Первый проректор – проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет»



Ненашев М.В.

«22» января 2024 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

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

Химия карбо- и гетероциклических соединений, в частности ацеталей и дихлорциклопропанов, остается предметом многочисленных исследований, что обусловлено, в первую очередь, широким спектром областей практического использования данных веществ. Многочисленные варианты трансформаций циклических и линейных ацеталей и гем-дихлорциклопропанов позволяют получить широкий ряд полифункциональных соединений, обладающих полезными свойствами.

Диссертация Мусина Айрата Ильдаровича посвящена получению из доступного нефтехимического сырья и исследованию свойств замещенных ацеталей и гем-дихлорциклопропанов, содержащих гидроксиметильную-и/или хлорметильную группы. Мусин А.И. предложил новые методы синтеза

ацеталей и кеталей, которые позволяют в небольшое число стадий из нефтехимического сырья получать полезные соединения. В этой связи, диссертационная работа Мусина А.И. представляется важным и актуальным исследованием.

Представленная к защите диссертационная работа Мусина А.И. имеет классическую структуру. Она состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, включающего 122 наименования. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста.

Небольшой по объему (15 стр.) литературный обзор состоит из 3 разделов, в которых рассмотрены методы синтеза ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов; способы трансформации ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов; сведения о биологической активности ацеталей и *гем*-дихлорциклопропанов.

Следующая глава диссертации (41 стр.) включает обсуждение результатов исследований. Автором показано, что при каталитическом восстановлении алкенил-*гем*-дихлорциклопропанов образуются *цис*- и *транс*-2-метил-3-этил-*гем*-дихлорциклопропаны с сохранением конфигурации. Найден способ синтеза замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов, основанный на каталитической конденсации кетонов с параформом в условиях микроволнового излучения. Впервые осуществлено каталитическое гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов до соответствующих 5-оксиалкил-1,3-диоксанов. Найден катализаторы и подобраны условия селективного присоединения спиртов к 2,2-диалкил-4-метилен-1,3-диоксоланам. Завершают вторую главу результаты биологических испытаний полученных соединений.

Оценивая научную значимость диссертационного исследования, отметим следующие наиболее важные моменты:

– разработан синтез 4,4-дихлор-3-метилциклопентена, гетерогенно-каталитической изомеризацией алкенил-гем-дихлорциклопропанов (продуктов дихлоркарбенирования пиперилена);

– впервые на биметаллических катализаторах осуществлено селективное гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов в соответствующие 5-оксиалкил-1,3-диоксаны;

– получен ряд новых, ранее не описанных соединений на основе гем-дихлорциклопропанов и кетонов, содержащих 1,3-диоксациклоалкановый фрагмент.

Среди полученных соискателем соединений обнаружены вещества, обладающие гербицидной активностью (производные оксимети-1,3-диоксана), цитотоксическими (производные 5-ацил-1,3-диоксана) и антимикробными (эфиры терефталевой кислоты) свойствами.

Основные результаты диссертационной работы – методы синтеза замещенных гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов – могут быть использованы для получения биологически активных веществ. Полученные новые знания о них представляют несомненный интерес и могут быть применены в научно-исследовательской работе РХТУ им. Д.И. Менделеева, Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Орловского государственного университета, а также в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» при подготовке лекционных и лабораторных занятий.

Достоверность результатов и обоснованность основных выводов вытекает из использования набора современных физико-химических методов исследования.

Диссертационная работа Мусина А.И. представляется законченным исследованием, выполненным на достаточно высоком научном уровне. Завершают работу выводы, которые соответствуют поставленным целям и задачам и в достаточной мере отражают завершенность диссертационного исследования.

Представленный автореферат диссертации отражает основные положения и выводы диссертации и соответствует предъявляемым требованиям. Содержание автореферата в основном соответствует содержанию диссертации.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК. Получен патент на изобретение.

#### *Замечания по диссертационной работе*

1. Малый объем литературного обзора, особенно в разделе, посвященном методам получения и свойствам гем-дихлорциклопропанов. Не рассмотрены методы синтеза с использованием комплексов титана и магния, методы с применением сонохимической активации и др. Химические свойства гем-дихлорциклопропанов представлены лишь одним примером.

2. Все схемы литературного обзора, а также в некоторые схемы в главе «Обсуждение результатов» представлены в общем виде: не указаны условия реакций, растворители, выходы и т.д.

3. На стр. 24-25 (схема 30) указывается, что при проведении реакции дихлоркарбенирования технического 1,3-пентадиена (*цис-1a:транс-1б*=1:4) образуется смесь дихлорциклопропанов **3a,б** в соотношении 1:1,5, хотя в реакции с синглетным карбеном, коим является  $:CCl_2$ , должна наблюдаться стереоспецифичность и соотношение *цис/транс* изомерных дихлорциклопропанов должно сохраниться, как в исходных диенах (1:4).

4. Описание синтеза соединений **19-21** на стр. 34 диссертации не соответствует тому, что представлено в таблице 3, перепутаны строки с температурами или ошибка в описании. Аналогичное замечание по стр. 10 автореферата, в таблице 1 представлены данные отличающиеся от таблицы 3 диссертации.

5. На стр. 43 диссертации ни в тексте, ни на схемах не указано, как изменились выходы продуктов **40-45** при микроволновой активации.

6. В целях работы было заявлено установление и оценка областей применения синтезированных соединений, а по факту для полученных веществ рассматривается только биологическая активность.

7. Небрежно оформлены спектральные данные полученных соединений, описание спектров некоторых соединений указано с ошибками: для соединения **2a** в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  указан триплет для метильной группы, хотя должен наблюдаться или дублет или дублет дублетов с двумя КССВ; триплет для метильной группы в соединении **3a**; по два триплета метильных групп в соединениях **6a,б**; не хватает протонов в описании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений 36, 39, 46 и 50; не хватает сигналов углеродов в описании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **43-45** и **49-51**.

8. Стоило приводить в работе спектральные характеристики соединений из собственной публикации автора диссертации, а не просто ссылаться на неё (ссылка 119).

9. Для подтверждения структур новых соединений стоило провести элементный анализ, а для некоторых веществ не хватает данных ИК спектроскопии. Не приведены температуры плавления для синтезированных твердых веществ (соединения **53-63** и **84-86**) и растворители, используемые для перекристаллизации. Для некоторых жидких веществ приведены значения  $R_f$ , но не указан используемый элюент.

10. Обнаружен ряд опечаток, неточностей и неудачных выражений. Среди них: гидрозоны (стр. 6); фенольная группа (стр. 16); хлороформ

называется метилтрихлоридом (стр. 17 и далее по тексту); оксепин назван фураном (стр. 18, схема 21); диметилацеталь бромацетальдегида назван метоксибромидом (стр. 21); фенилизоционат (стр. 48); **тетрафталоилхлорид 34a** (стр. 47); ошибка в систематическом названии 2,2,3-триметил-1,1-дихлорциклопропана **11**, по тексту везде указывается 2,3,3-; ошибка в нумерации соединений **19-21** в экспериментальной части; для соединений **76-81** и **122** в систематических названиях вместо аллилокси- указывается аллокси-.

Данные замечания не снижают ценность представленной диссертации.

Диссертационная работа соответствует 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».

Представленная работа по полученным результатам, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 20.03.2021 г.), а ее автор, Мусин Айрат Ильдарович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – Нефтехимия.

Диссертация соискателя была обсуждена и отзыв утвержден на заседании кафедры «Органическая химия» ФГБОУ ВО СамГТУ «16» января 2024 г., протокол № 10.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Мусина Айрата Ильдаровича подготовлен к.х.н. (02.00.03 – Органическая химия), доцентом кафедры органической химии Баймуратовым Маратом Рамильевичем и д.х.н. (02.00.03 – Органическая химия), профессором, заведующим кафедры органической химии Климочкиным Юрием Николаевичем.

Доцент кафедры

«Органическая химия», к.х.н.

М.Р. Баймуратов

Заведующий кафедрой

«Органическая химия», д.х.н., проф.

Ю.Н. Климочкин

«22» ЯНВАРЯ 2024

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Почтовый адрес: 443100, Самарская область, Самара, ул.

Молодогвардейская, д. 244.

Тел: +7 (846) 332-21-22.

E-mail: orgchem@samgtu.ru