

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кулешиной Гузель Зульфатовны

«Синтез, свойства и практическое применение

2-замещенных 4,5-дигидро-1*H*-имидазолов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Замещенные имидазолины являются практически важным классом органических соединений. Они служат ключевыми компонентами для создания ингибиторов коррозии, применяемых в агрессивных средах, и могут выступать в качестве основы для функциональных присадок к топливам. Кроме того, производные имидазолина находят применение как промежуточные продукты в тонком органическом синтезе и представляют собой значимый фармакофорный фрагмент, встречающийся в ряде биологически активных соединений. Мировой объем их производства измеряется сотнями тысяч тонн в год. Однако потенциал данного класса далеко не исчерпан. Разработка новых представителей, а также углубленное изучение взаимосвязи между их строением и свойствами остаются перспективными задачами. Это открывает путь к целенаправленному конструированию веществ с заданным комплексом характеристик, в том числе на основе доступного нефтехимического сырья.

Актуальность настоящей работы обусловлена необходимостью расширения доступного химического пространства производных имидазолина за счет создания новых структур и оптимизации методов их синтеза. При этом особую важность приобретает комплексное исследование полученных соединений, направленное на выявление четких корреляций «структура – свойство». Такие исследования служат фундаментом для

осознанного дизайна соединений с целевыми функциями, будь то специфическая антикоррозионная активность в заданных условиях или иные практические свойства. Параллельно сохраняется актуальность поиска новых, в том числе нетрадиционных, направлений практического использования этого пластичного класса соединений.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности FEUR-2023-0006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды, присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих 5 импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».

Таким образом, исследование Кулешиной Г.З., нацеленное на синтез новых производных имидазолинов, совершенствование подходов к их получению и всесторонний анализ функциональных свойств, соответствует современным тенденциям в области органической и прикладной химии и отвечает запросам промышленности на создание новых эффективных веществ.

***Общая оценка содержания диссертации,
ее завершенности в целом и оформления***

Диссертационная работа Кулешиной Г.З. структурно соответствует общепринятому формату научного исследования. Она включает введение, литературный обзор, главу с обсуждением результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы и приложение. Общий объем работы составляет 112 страниц, текст содержит 12 таблиц и 29 рисунков. Список цитируемых источников насчитывает 135 наименований.

Во введении сформулированы актуальность, цель, задачи, положения, выносимые на защиту, а также заявлены научная новизна и теоретическая и практическая значимости работы.

Литературный обзор, занимающий 22 страницы и охватывающий 82 источника, систематизирует данные о методах синтеза, химических превращениях и областях применения имидазолинов. На основе этого анализа определены направления собственного экспериментального исследования.

Обсуждение результатов (Глава 2) представляет собой основную экспериментально-аналитическую часть работы. В ней соискателем проведена значительная по объему исследовательская деятельность, которую можно структурировать следующим образом.

В части синтеза на основе выбранной методологии (конденсация карбоновых кислот с этилендиамином) получена серия 2-замещенных имидазолинов. На их основе успешно осуществлены реакции N-алкилирования различными алкилгалогенидами. Автором проведено сравнительное изучение классического термического метода и подхода с использованием микроволнового излучения, что позволило зафиксировать объективные преимущества последнего в контексте данных конкретных реакций – сокращение времени и повышение выхода. Дополнительно синтезирован ряд четвертичных аммониевых солей на основе полученных N-замещенных производных.

В части исследования свойств автором предпринята попытка комплексной характеристики синтезированных соединений. В рамках скрининга изучена их цитотоксическая активность в отношении нескольких опухолевых клеточных линий, проведена оценка влияния на агрегацию тромбоцитов, определены антикоррозионные характеристики в модельных средах, а также исследована способность влиять на кристаллизацию солей кальция. Отдельно оценена эффективность солей в качестве добавок, снижающих испаряемость бензина. По результатам испытаний, некоторые производные проявили определённые функциональные свойства. Например, для 2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазола зафиксирована антикоррозионная активность со степенью защиты 78% в сероводородсодержащей среде, а

отдельные четвертичные соли (1-((2,2-дигидроциклопропил)метил)-1-пентил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1 хлорид, 1-((2,2-дигидроциклопропил)метил)-1-пентил-2-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1 хлорид) показали способность снижать испаряемость бензина на величину до 40%. Глава содержит обширный массив первичных экспериментальных данных о потенциальных свойствах новых соединений.

В завершающей части главы предложена принципиальная технологическая схема промышленного синтеза, иллюстрирующая возможный путь масштабирования лабораторной методики.

Экспериментальные методики синтеза и анализа подробно изложены в Главе 3. При проведении экспериментов использовалось стандартное сертифицированное оборудование и комплекс физико-химических методов (ЯМР, ИК-спектметрия, масс-спектметрия и др.). Это позволяет верифицировать строение синтезированных соединений и воспроизвести описанные методики.

В заключении сформулированы 5 основных выводов, которые соотносятся с поставленными во введении исследовательскими задачами.

Таким образом, диссертационная работа Кулешиной Г.З. представляет собой законченное экспериментальное исследование, соответствующее формальным требованиям к данному виду научных работ.

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 соответствуют паспорту специальности 1.4.3. «Органическая химия» ВАК РФ: п. 1 (выделение и очистка новых соединений), п. 3 (развитие рациональных путей синтеза сложных молекул).

Научная новизна

Основные научные и практические результаты диссертационного исследования содержат элементы научной новизны, которые заключаются в следующем:

1. Продемонстрирована эффективность применения методики микроволнового синтеза для *N*-алкилирования конкретного ряда 2-замещенных имидазолинов, что позволило сократить время реакции до 30 мин и повысить выходы целевых продуктов до 89 % по сравнению с классическим термическим нагревом.
2. Впервые осуществлен синтез новых четвертичных аммониевых солей, содержащих в структуре циклоацетальные и/или гем-дихлорциклопропановые фрагменты.
3. Получен массив экспериментальных данных, указывающих на наличие у синтезированных соединений определенных видов биологической (цитотоксическая, антиагрегантная) и технической (антикоррозионная, способность снижать испаряемость топлива, влияние на кристаллизацию солей) активности в модельных тест-системах.

Практическая значимость работы может быть рассмотрена в следующих аспектах:

1. Синтезированные соединения расширяют библиотеку доступных производных имидазолинов и представляют интерес в качестве объектов для углубленного изучения их потенциальных биологических и технических свойств.
2. Продемонстрированные преимущества микроволнового синтеза могут быть приняты во внимание при разработке и оптимизации лабораторных методик получения аналогов.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы

Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основные положения и выводы диссертационной работы. По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, и в международных базах данных Scopus, CA, 12 работ опубликовано в материалах международных и всероссийских конференций.

Соответствие содержания автореферата основной идее и выводам диссертации

Автореферат диссертации объемом 24 страницы соответствует установленной форме и оформлен в соответствии с требованиями ВАК РФ. Его содержание в целом отражает структуру, основные результаты и выводы, представленные в диссертационной работе.

При рассмотрении диссертационной работы и автореферата выявлен ряд замечаний и вопросов, требующих разъяснения и обоснования:

1. В тексте диссертации наблюдается непоследовательность в описании влияния синтезированных соединений на процесс солеотложения. С одной стороны, в постановке цели и задачах, названии разделов 2.5 и 3.4 (и в тексте самой методики исследования) используются термины «солеингибирующая активность» и «ингибитор солеотложения». Однако фактические результаты, представленные в работе, прямо противоречат этой формулировке. На стр. 57 указано, что «имидазолины ускоряют солеотложение и способствуют выпадению в осадок солей Ca^{2+} ». Данный вывод дублируется в общих выводах по главе 2 (п. 3, стр. 65) и в Заключение диссертации (стр. 92). Т.е. данные соединения проявляют свойства промоторов кристаллизации, а не ингибиторов солеотложения. Данное терминологическое

расхождение между декларируемыми целями и фактически установленными свойствами требует пояснения, поскольку оно вносит смысловую путаницу в оценку практической направленности данного фрагмента исследования.

2. В положениях, выносимых на защиту, научной новизне, практической значимости работы и выводах диссертации утверждается, что предложена технологическая схема синтеза с использованием катализатора в «специальных термо- и химически стойких сетчатых кассетах». Однако в основном тексте диссертации полностью отсутствует какое-либо упоминание, описание или исследование данных кассет: их конструкционные характеристики, методика применения и результаты испытаний процесса в такой конфигурации не приведены. Данный элемент не фигурирует даже в предложенной принципиальной технологической схеме, где катализатор дозируется в реактор с мешалкой (поз. Р-1), что предполагает его свободное движение в объеме, а не стационарное размещение. В работе отсутствуют какие-либо основания для появления данного элемента в выводах.
3. В разделе 2.7 материальный баланс технологического процесса (таблица 2.11) содержит строку «Продукт реакции» с выходом 90 %, что создает ложное впечатление о выходе именно целевого 2-замещенного имидазолина. Однако согласно тексту описания схемы (стр. 63), данная формулировка относится не к очищенному соединению, а ко всей неочищенной реакционной массе, поступающей из реактора на стадию фильтрации для удаления катализатора и побочных веществ. Каков практический выход целевого очищенного имидазолина после всех стадий (фильтрации, ректификации, кристаллизации) в рамках этой технологической схемы? Каков качественный и примерный количественный состав

этого «продукта реакции» (доля имидазолина, диамидов, олигомеров, солей)?

4. В разделе 2.7 (стр. 64) для обоснования пригодности процесса к масштабированию приводится величина технологических потерь в 1 % (таблица 2.11). Требуется пояснить: каким способом была рассчитана эта цифра? Если она не является результатом практического масштабирования, то какими данными или методиками подтверждается, что потери в реальном производстве составят именно 1%, а не будут существенно выше?
5. В работе в качестве гетерогенного катализатора выбран катионит гелевой структуры (КУ-2-8). В научной литературе общепризнано, что макропористые модификации катионитов обладают более высокой каталитической активностью в процессах конденсации, подобных описанному, благодаря улучшенной диффузии субстратов к активным центрам. Требуется пояснить, на основании каких сравнительных данных или литературных источников был сделан выбор в пользу гелевой, а не макропористой формы катализатора. Были ли проведены или проанализированы сравнительные испытания различных типов катионитов для данной конкретной реакции?
6. Предлагаемая технологическая схема основывается на использовании катализатора марки КУ-2-8. В настоящее время данная марка катионита промышленно не производится на территории Российской Федерации, а ее поставки связаны с зарубежными производителями. Требуется пояснить, по какой причине в работе не рассматривалась возможность применения доступных отечественных аналогов (например, ТОКЕМ-102 ООО «ТОКЕМ» г. Кемерово или «Катионит ЭМ» ООО ПКФ «Полипласт» г. Ишимбай), что является необходимым условием для обоснования импортозамещающего потенциала предлагаемой технологии.

7. В диссертации недостаточно глубоко проведено исследование катализатора. Отсутствуют данные, характеризующие его состояние до и после каталитического цикла: изменение емкости, морфологии поверхности, наличия органических отложений (коксообразования). Не изучена возможность и эффективность регенерации катализатора, что является критическим параметром для оценки его практической и экономической целесообразности в потенциальных технологических процессах.
8. В работе указан факт значительного сокращения времени синтеза (с 8 до 0,5 часа) при использовании МВИ. Какая гипотеза или теоретическое обоснование лежит в основе интерпретации данного результата? Каким образом в работе объясняется механизм воздействия МВИ, приводящий к столь существенному сокращению продолжительности процесса (например, за счет селективного нагрева, «горячих точек», нетепловых эффектов или изменения механизма реакции)?

В тексте диссертации имеются опечатки и неудачные выражения, однако эти замечания не снижают ценности представленной диссертационной работы.

Заключение

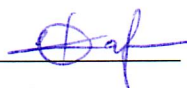
При оценивании диссертации Кулешиной Гузель Зульфатовны «Синтез, свойства и практическое применение 2-замещенных 4,5-дигидро-1*H*-имидазолов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия следует, в первую очередь, отметить важность и актуальность полученных результатов, их новизну и ценность для практического использования в органической химии. Работа является самостоятельным законченным исследованием, в котором изложены новые научно обоснованные решения по разработке технологических подходов к синтезу и применению 2-

замещенных имидазолинов и четвертичных аммонийных солей на основе нефтехимического сырья и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель Кулешина Гузель Зульфатовна показала себя квалифицированным специалистом в области органической химии и заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент

 / Каримов Олег Хасанович

Доктор технических наук (по специальности 2.6.10. Технология органических веществ), доцент (по специальности 02.00.13 Нефтехимия)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА–Российский технологический университет», кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина

«15» января 2026 г.

Адрес: 119454 Москва, пр-т Вернадского, д. 78

Тел.: +7(499)600-80-80, доб. 20305, E-mail: karimov@mirea.ru

Подпись руки

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Начальник Управления

