

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Кужина Максима Борисовича «Трансформация и реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтано́в при взаимодействии с солями и щелочами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Работа Кужина М.Б. представляет собой комплексное исследование в области химии производных 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана и направлена на поиск путей получения и рационального использования продуктов их дегидрогалогенирования – 2,2-диарил-1,1-дихлорэтенов. Актуальность поставленной автором задачи не вызывает сомнений и обусловлена тем, что, во-первых, целевые продукты представляют интерес для использования в качестве мономеров для полимерных материалов повышенной термостойкости, и, во-вторых, расширением сведений о закономерностях протекания реакций 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтано́в с солями щелочных металлов, а также основаниями в среде апротонных диполярных растворителей, что позволяет расширить теоретические представления в области реакций дегидрохлорирования.

В ходе проведенных исследований экспериментально определены оптимальные условия дегидрохлорирования производных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана, содержащих в ароматических фрагментах атомы хлора, в том числе совместно с нитрогруппой, водным раствором гидроксида натрия в присутствии катализатора межфазного переноса триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ), позволяющие получать целевые 2,2-диарил-1,1-дихлорэтены с выходами 90-98%.

Проведение аналогичных реакций в среде апротонных диполярных растворителей ДМФА, ДМАА показало, что наличие одной или двух нитрогрупп в *орто*-положении к атомам хлора в фенильных фрагментах способствует протеканию в ходе процесса дегидрохлорирования побочной реакции их нуклеофильного замещения диметиламином, образующимся в результате частичного гидролиза ДМФА, ДМАА.

Определены оптимальные условия для получения 2,2-ди(4-N,N'-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана в одну стадию с выходом 96-98%. Также исследован ряд активности нитрит- и галогенид анионов в реакции дегидрохлорирования в сравнении с гидроксид- ионом. Показано, что в ряду:  $F^-$ ,  $OH^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$ , активность ионов в реакции дегидрохлорирования уменьшается.

Впервые исследованы кинетические закономерности реакций дегидрохлорирования производных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с использованием нитритов и галогенидов калия в апротонных диполярных растворителях. Изучено влияние концентраций компонентов реакционной смеси, температуры, природы растворителя, природы заместителей в фенильных ядрах 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана на значения констант скоростей реакции дегидрохлорирования нитритом и хлоридом калия. Получены корреляции эффективных констант скоростей с параметром растворителя в уравнении Димрота-Рейнхардта, учитывающим его полярность и поляризуемость. Показано, что с увеличением значения параметра растворителя скорость реакции снижается.

Особо следует отметить использование квантово-химических расчетов методом DFT для доказательства механизма протекания реакций дегидрохлорирования производных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана нитритом калия. На основе совокупности проведенных кинетических исследований и результатов квантово-химических расчетов методом функционала плотности было установлено, что реакция дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтано́в галогенидами и нитритами щелочных металлов протекает по механизму бимолекулярного элиминирования *E2*.

Результаты работы опубликованы в составе 5 статей в отечественных изданиях, рекомендованных ВАК, а также одного патента РФ и 9 тезисов докладов на конференциях всероссийского и международного уровня.

ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»

Входящий № 83-01-288

26 ДЕК 2016

Дата \_\_\_\_\_

По материалу, представленному в автореферате, имеются следующие замечания:

1) из текста автореферата остается неясным, каким образом в ходе кинетических исследований обеспечивалась расчетная концентрация солей щелочных металлов в реакционной смеси, поскольку данные по их растворимости отсутствуют в работе.

Контролировалось ли содержание воды в растворителях и реакционной среде?

2) следовало уделить больше внимания конкурирующим реакциям дегидрохлорирования и нуклеофильного замещения в первой главе;

3) следовало привести данные по скорости гидролиза амидных растворителей, которые имеются в литературе;

4) имеются небольшие недочеты в оформлении, в частности, отсутствует заголовок главы, посвященной щелочному дегидрогалогенированию 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, а также вместо нумерации соединений, приведенных на рисунке 1, в тексте используются названия соединений, что не совсем удобно для восприятия.

Несмотря на указанные замечания, диссертационная работа оставляет благоприятное впечатление. По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов она полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Кужин Максим Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Подписи А.В. Тарасова и С.С. Среднева заверяю  
Ректор Ярославского государственного технического университета  
Доктор технических наук, профессор



Ломов А.А.

1. Тарасов Алексей Валерьевич.  
150023, г. Ярославль, Московский пр-кт, 88, тел. (4852)-441230;  
[tarasovav@ystu.ru](mailto:tarasovav@ystu.ru);

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», д-р  
хим. наук (05.17.04 «Технология органических веществ», 02.00.03  
«Органическая химия»), профессор кафедры «Химическая технология  
органических веществ».

Тарасов А.В.

12.12.2016

2. Среднев Сергей Сергеевич.  
150023, г. Ярославль, Московский пр-кт, 88, тел. (4852)-441230;  
[srednevss@ystu.ru](mailto:srednevss@ystu.ru);

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»,  
канд. хим. наук (05.17.04 «Технология органических веществ»), доцент  
кафедры «Химическая технология органических веществ».

Среднев С.С.