

Проректор ФГБУО ВО «Ивановского
государственного университета»
по научной работе и международным
отношениям

«28» ноября 2016 г

ведущей организации: Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный университет» на диссертационную работу Кужина Максима Борисовича «Трансформация и реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Органические соединения прочно вошли в обиход современного человека, и используются им с различными целями. Несмотря на то, что линейка доступных органических соединений огромна, задача ее расширения относится к числу приоритетных задач современной химии. В этой связи диссертационная работа Кужина М.Б. находится в русле современных тенденций развития органической химии и посвящена решению одной из важных и **актуальных** задач: целенаправленному синтезу полифункциональных органических соединений, а, именно, 2,2-диарил-1,1,-трихлорэтанов. Актуальность работы подтверждается ещё и тем, что она выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Конкретной целью исследования явилась разработка рациональных путей синтеза 2,2-диарил-1,1-дихлорэтанов путем выявления закономерностей трансформации замещенных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами.

МГДУДТ
Входящий № 83-01-275
Дата 07 ДЕК 2016

Для достижения намеченной цели автору необходимо было решить следующие задачи:

- 1). Выявить взаимосвязи между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью.
- 2). Провести кинетическое и квантово-химическое исследование механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях.
- 3). Разработать и оптимизировать методы синтеза практически значимых замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтенов.

Научная новизна.

Соискателем впервые детально исследованы кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит - и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя на константу скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия. Получены корреляции эффективной константы скорости с параметром Димрота растворителей. Показано, что реакция протекает с участием менее полярного переходного состояния.

Проведена оценка влияния природы заместителя в ароматическом кольце 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов на кинетические характеристики реакций с нитрит-ионом в ДМФА. Результаты кинетического эксперимента и квантово-химического исследования свидетельствуют, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитритами и галогенидами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях протекают по механизму бимолекулярного элиминирования.

Разработан новый способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с высоким выходом и степенью чистоты. Данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена, который может использоваться для получения растворимых полиимидов.

Для анализа реакционных смесей автором широко использовалась жидкостная и газожидкостная хроматография, а все синтезированные автором во время проведения исследований органические соединения были выделены и охарактеризованы с применением современных инструментальных методов: ИК-, ЯМР- спектроскопией, а также хромато-масс-спектрометрией, что, безусловно, делает результаты диссертационного исследования вполне **достоверными**.

К **практически значимым результатам** диссертации можно отнести разработанный автором подход к целенаправленному синтезу замещенных 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов различного назначения, который позволил получать, например, нитро- и хлорзамещенные 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов с выходом 96-99%. Этот является и **инновационной составляющей диссертации**, поскольку предложенные способы могут быть реализованы на практике.

Следует подчеркнуть, что научная и практическая значимость полученных Кужиным М.Б. результатов, подтверждена патентом РФ.

Рекомендации по использованию результатов работы. Полученные результаты могут быть использованы при проведении научно-исследовательских и поисковых работ в научных лабораториях, занимающихся синтезом различных органических соединений в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, в Московской государственной академии тонкой химической технологии, в Ивановском химико-технологическом университете, Институте проблем химической физики РАН, Институте органической химии РАН, в Ярославском государственном техническом университете, в Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова, в Исследовательском институте химического разнообразия (г. Москва), Институте физиологически активных веществ РАН и в других научных центрах России.

Полученные результаты и рекомендации также могут быть использоваться в преподавании курсов лекций по органической химии и химической технологии органических соединений в профильных Российских ВУЗах.

Общая структура диссертационного исследования

Диссертация Кужина М.Б. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, полученных результатов и их обсуждения (глава 2), заключения,

списка цитированной литературы и приложения. Работа изложена на 122 страницах и содержит 21 таблицу, 49 рисунков и 135 библиографических ссылок.

Во введении диссертантом обоснована актуальность работы, сформулированы её конкретные цели и задачи, показана научная и практическая значимость. Описана методология и методы диссертационного исследования, приведены положения, выносимые на защиту. Выделен личный вклад автора. Приведены сведения, подтверждающие связь проведенных исследований с плановыми, а также о достоверности полученных результатов. Кроме того, приведены сведения о структуре диссертации, публикациях и апробации результатов на конференциях разного уровня.

Первая глава диссертации посвящена достаточно подробному обзору литературы, в котором приведен анализ современного состояния работ по превращению трихлорэтановой группы в 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанах и возможных механизмах этих процессов.

Во второй главе обсуждаются результаты исследований по дегидрохлорированию 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов солями и щелочами. Основное содержание этой главы раскрыто в разделе «Научная новизна и практическая значимость» данного отзыва.

В третьей главе описаны использованные в работе реактивы и растворители, методики проведения синтезов с результатами идентификации их продуктов методами ИК-, ЯМР- и хроматомасс спектрометрии. Подробно приведена методика проведения кинетических исследований. Детально описаны использованные в работе квантово-химические методы. Все это свидетельствует о **достоверности** полученных результатов.

Выводы диссертационной работы представляются вполне аргументированными обобщениями, которые позволяют квалифицировать рассматриваемое исследование как целостное и ценное в научном и практическом отношении.

Список цитированной литературы, в основном, оформлен согласно стандарту. Отсутствуют названия работ 12,19,22,27,30,33,40,59,62,99. Отсутствуют страницы в ссылках 49,100. Ссылки 16 и 46 процитированы повторно (см. 45 и 83).

В приложении приведены компьютерные версии некоторых исследуемых соединений и переходных состояний, для которых были проведены квантово-химические расчеты.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо высказать некоторые замечания и пожелания:

1. В разделе «Заключение», кроме выводов, хотелось бы видеть перспективы дальнейшего развития работы.
2. Хотелось бы видеть обоснование выбранного катализатора межфазного переноса – хлорида триэтилбензиламмония, а при описании кинетических исследований – протоколы опыта, а также методику расчета кинетических параметров и определения ошибки эксперимента (расчета).
3. По-видимому, не совсем корректно сравнивать выход продукта реакции, если время реакции различно (см., например, табл.2.1, стр.38; табл. 2.2, стр.39; табл. 2.3, стр.40; и др.)
4. Что имеется ввиду: «увеличение скорости гидролиза ДМФА» (стр.43, если воды в реакционной смеси, судя по условиям табл. 2.6, нет?
5. Из табл. 2.7, стр. 45 не вытекает, что природа катиона (натрия или калия) не влияет на выход целевого продукта, поскольку примеров с солями натрия не приведено.
6. Вместо рис. 3.18 следует читать рис. 2.18?

Указанные замечания не влияют на общее благоприятное впечатление от работы.

Заключение

Ознакомившись с диссертацией Кужина М.Б., и подводя итог вышесказанному, можно констатировать, что представленная к защите работа является **самостоятельным, логически завершенным** научным исследованием, обладающим научной новизной и практической ценностью.

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа 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.) и паспорту специальности 02.00.03 в части п.1 «Выделение и очистка новых соединений», п.2 «Развитие рациональных путей синтеза...» и п. 7 «Выявление закономерностей типа структура-свойство». Она содержит новое решение актуальной научной задачи в

области органической химии. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в журналах рекомендованных ВАК, защищены патентом РФ, а также доложены на международных и Всероссийских конференциях различного уровня. Автореферат и приведенные в нем публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

Соискатель Кужин Максим Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа Кужина М.Б. была доложена соискателем и обсуждена на заседании кафедры органической и физической химии ИвГУ (протокол № 4 от 23.11. 2016 года).

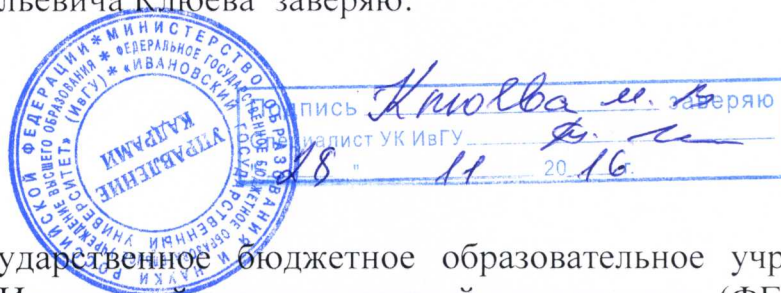
Отзыв принят на заседании кафедры органической и физической химии ИвГУ (протокол № 4 от 23.11. 2016 года).

Профессор кафедры органической и физической химии
Ивановского государственного университета,
доктор химических наук (по специальностям
02.00.03 – Органическая химия, 02.00.13-Нефтехимия),
профессор
тел: (4932)37-37-03
e-mail: klyuev@inbox.ru



Клюев М.В.

Подпись Михаила Васильевича Ключева заверяю:



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ИвГУ»)

адрес: 153025 г. Иваново, ул. Ермака, 39;

тел.: (4932)32-62-10

e-mail: rector@ivanovo.ac.ru