

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Кужина Максима Борисовича «Трансформация и реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтано в при взаимодействии с солями и щелочами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Оценка актуальности темы диссертационного исследования.

При разработке целенаправленных методов синтеза полифункциональных соединений различных классов выбор исходных реагентов и субстратов имеет определяющее значение. Использование для этих целей высоко реакционноспособных галоген- и нитросодержащих ароматических соединений в качестве субстратов весьма перспективно и позволяет значительно расширить маршруты планируемых преобразований и последующей функционализации имеющихся в молекуле заместителей. Детальное исследование трансформации таких соединений, установление структуры образующихся интермедиатов позволяет химикам-синтетикам разработать теоретические основы целенаправленного синтеза новых и уже известных функциональных соединений различного строения и назначения.

Выбранные соискателем в качестве субстратов 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтаны и их производные являются промежуточными продуктами при производстве разнообразных красителей и пигментов, биологически активных добавок, полифункциональных органических реактивов, а также мономеров для полимерных материалов. Несмотря на наличие в химической литературе большого количества публикаций по функционализации и преобразованию 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана, информация о реакционной способности этих соединений в реакциях с гидроксидами, нитритами и галогенидами щелочных металлов отсутствует.

Актуальность представленной работы подтверждается ещё и тем, что она выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП Минобрнауки РФ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (проект: «Кинетическое и квантово-химическое исследование реакционной способности химически и электрохимически генерируемых радикалов, анион-радикалов и анионов в элементарных жидкофазных реакциях с органическими соединениями»).

Необходимо отметить, что интенсивные исследования в указанном направлении на протяжении ряда лет проводятся в Ярославском государственном универси-

Входящий № 83-01-280
Дата 12 Дек 2016

тете им. П.Г. Демидова на кафедре общей и физической химии. К ним относится и представленная к защите диссертационная работа, в которой собраны, систематизированы и интерпретированы результаты по этой тематике, полученные за последнее время.

Степень обоснованности научных положений, выводов и практических рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Диссертация Кужина Максима Борисовича посвящена важной и актуальной проблеме: разработке рациональных путей синтеза 2,2-диарил-1,1-дихлорэтанов на основании результатов изучения закономерностей трансформации замещённых 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов, протекающей при взаимодействии этих соединений с солями и основаниями. Для достижения поставленной цели во время работы над диссертацией автор успешно решил следующие задачи:

- установил взаимосвязь между структурой субстратов, природой реагента и их реакционной способностью, на основании чего предложил механизм протекания исследуемой реакции;

- провёл кинетические и квантово-химические исследования механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит- и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях, результаты которого согласуются с экспериментальными данными и служат убедительным доказательством выдвинутых научных предположений и правильности выбранного подхода;

- разработал новый и оптимизировал уже известные методы синтеза практически значимых замещённых 2,2-дифенил-1,1-дихлорэтанов.

Особо хочется отметить то, что Кужиным М.Б. впервые детально исследованы кинетические закономерности протекания реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов с нитрит- и галогенид-анионами. Установлена зависимость эффективной константы скорости реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана нитритом и хлоридом калия от концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя, а так же определены основные термодинамические параметры процесса. Показано, что с увеличением параметра Димрота в ряду использованных растворителей скорость исследуемой реакции уменьшается, а в случае добавления к реакционной смеси протонного растворителя наблюдается резкое уменьшение величины константы скорости. Результаты проведённых

кинетических исследований позволили автору установить, что реакция протекает с участием менее полярного переходного состояния.

Заслуживают внимания и результаты проведенной соискателем оценки влияния природы заместителя в ароматическом кольце 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов на кинетические характеристики исследуемой реакции с нитрит-ионом в среде ДМФА. Получен ряд активности анионов-реагентов по убыванию реакционной способности.

Систематизировав результаты проведенных экспериментальных и кинетических исследований, квантово-химических расчётов, автор пришёл к выводу, что реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, протекающие в апротонных диполярных растворителях под действием нитритов и галогенидов щелочных металлов, имеют одну природу и механизм — классическое бимолекулярное элиминирование.

Безусловным достижением автора и логическим завершением исследований является разработанный Кужиным М.Б. новый одностадийный способ синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтена, позволяющий минимизировать операционное время процесса и получать целевой продукт с высоким выходом и чистотой. Известно, что данное соединение является промежуточным продуктом в синтезе 2,2-ди(3-амино-4-N,N-диметиламинофенил)-1,1-дихлорэтена, который, в свою очередь, перспективен для получения полиимидов различного назначения (растворимых, малогорючих и др.).

Достоверность и новизна научных положений, выводов и практических рекомендаций.

Достоверность результатов и выводов подтверждается использованием современных инструментальных методов исследования и воспроизводимостью представленных экспериментальных методик. Результаты, выносимые на защиту, и выводы, сделанные в работе, не противоречат основным теоретическим положениям в области органической и физической химии.

При проведении кинетических экспериментов для определения состава реакционных смесей автором широко использовалась жидкостная и газожидкостная хроматография. Все синтезированные автором во время проведения исследований органические соединения были выделены и охарактеризованы с применением со-

временных методов физико-химического анализа: хромато-масс-спектрометрией, ИК- и ЯМР ^1H - спектроскопией, что подтверждает достоверность результатов диссертационного исследования.

Полученный соискателем патент РФ на способ получения 1,1'-дихлор-2,2'-бис(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)этилена также является убедительным доказательством новизны полученных результатов и приоритета автора в значимой для него области органической химии.

Заключение о соответствии диссертации и автореферата требованиям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней.

Диссертация Кужина Максима Борисовича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для химии галогеналкилароматических соединений, конкретно – химии 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов и их производных, представляющих большой практический интерес для получения широкого ряда красителей, пигментов, биологически активных добавок, мономеров для полимерных материалов.

Личный вклад соискателя в разработку научной проблемы, репрезентативность материала, полученного в результате проведённых экспериментальных исследований.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии на всех этапах работы: постановке цели и задач работы, планирования и проведении эксперимента, обсуждения и оформления полученных результатов.

Репрезентативность материала диссертации подтверждается прежде всего надёжностью и воспроизводимостью кинетических исследований, методик синтеза и методов анализа, представленными в экспериментальной части.

Оценка содержания диссертации, её завершенность, подтверждение публикаций автора.

Автор выполнил значительное по объёму завершённое научное исследование. Полученные результаты им тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены. Опубликованные работы в полном объёме раскрывают и передают содержание диссертации: по теме работы опубликовано 5 статей в журналах из перечня ВАК РФ и 9 тезисов докладов на Международных, Всероссийских конференциях. Представленные публикации в ведущих научных журналах позволяют сде-

лать вывод о том, что основные результаты работы знакомы научной общественности. Автореферат диссертации в целом отражает суть и выводы проделанной работы. Работа написана хорошим литературным языком, грамотно и аккуратно оформлена.

Подводя итог вышесказанному, следует отметить, что исследование Кужина Максима Борисовича выполнено на достаточно высоком научном и техническом уровне с использованием современных экспериментальных методов, качественно оформлено и производит благоприятное впечатление. Достоверность и надежность полученных результатов не вызывают сомнений, а их научная новизна и практическая значимость очевидна.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако, необходимо обозначить неточности, встречающиеся в работе и высказать некоторые замечания и пожелания:

1. В работе автором не предложено обоснования выбора дегидрохлорирующих систем.
2. В тексте диссертации (стр. 59) и в автореферате (стр. 11) указано, что «реакция дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов не идет по механизму E1cB, так как в этом случае карбанионный интермедиат не может быть резонансно стабилизирован электроноакцепторной нитрогруппой, что подтверждается отсутствием достоверной линейной зависимости реакционной способности от значений нуклеофильных σ^- -констант Гаммета», однако в тексте диссертации отсутствуют данные, подтверждающие это утверждение.
3. При обсуждении результатов квантово-химических исследований (раздел 2.2.2.) автор проанализировал механизмы дегидрохлорирования E2 и E1cB, а механизм E1 рассмотрен не был.
4. По оформлению диссертации:
 - а. В диссертации для ряда утверждений в главе «Результаты и обсуждение» (стр. 53, 59, 61, 62) требуется, на мой взгляд, подтверждение ссылками на литературные источники.
 - б. В разделе 3.5. диссертации (стр. 83) приведена схема кинетической установки и общие условия проведения исследования, однако не указаны техниче-

ские характеристики проведения эксперимента (объем реактора, объем реакционной массы, порядок введения реагентов).

Указанные замечания касаются отдельных моментов представления материала и не влияют на общее благоприятное впечатление от работы.

Таким образом, диссертационная работа Кужина Максима Борисовича «Трансформация и реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, по актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК РФ (постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор – Кужин Максим Борисович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент
зав. кафедрой общей и физической химии
Ярославского государственного
технического университета,
доктор химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия, профессор,
Ученый секретарь
Ученого совета ЯГТУ

30.11.2016

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет», Российская Фе-
дерация, 150023, г. Ярославль,
Московский пр-т, 88, тел. (4852)443547,
e-mail: abramovig@ystu.ru



Игорь Геннадьевич Абрамов