

Отзыв официального оппонента
о диссертации Кужина Максима Борисовича
на тему «Трансформация и реакционная способность 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с солями и щелочами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Актуальность избранной темы.

Производные 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтанов, обладая высокой реакционной способностью и многообразием маршрутов преобразования, представляют собой достаточно интересный с точки зрения теоретического исследования, а также весьма перспективный с точки зрения практического использования, класс соединений. Несмотря на обилие химической информации по превращению трихлорэтановой группировки и преобразованию функций в ароматическом кольце в литературе ограничено число публикаций о реакционной способности 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов при взаимодействии с гидроксидами, нитритами и галогенидами щелочных металлов. В связи с чем проведенные исследования, направленные на выявление закономерностей протекания процессов по различным реакционным центрам 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтановой системы под действием амбидентных атакующих агентов, представляется достаточно актуальными.

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

Работа посвящена разработке 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, выявлению взаимосвязей между структурой субстратов и их реакционной способностью; установлению механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит - и галогенид-анионами в апротонных диполярных растворителях.

Научные положения и выводы диссертации.

МГУДТ
Входящий № <u>83-01-279</u>
Дата <u>12 ДЕК 2016</u>

Вывод о бимолекулярном механизме реакции дегидрохлорирования производных 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана - *базируется* на фундаментальных представлениях физической органической химии о реакционной способности органических соединений, зависящей от структуры веществ, механизмах протекающих реакций, в частности, реакций элиминирования. В ходе работы проведены кинетические, а также квантово-химические исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана и его замещенных нитрит- и галогенид-анионами. Изучено влияние концентрации субстрата и реагента, температуры, природы растворителя и заместителя в диарильной системе на величину константы скорости, определены термодинамические характеристики реакций, характеристики предреакционных и переходных состояний, а также конечных продуктов, что позволило автору работы сделать достаточно обоснованный вывод о бимолекулярном характере протекающих процессов.

Вывод о новом синтетическом подходе к получению 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана, который может быть использован для получения новых растворимых полиимидов – *обоснован* отсутствием в базах литературных данных сведений об используемом методе синтеза и сведений о полученном соединении. В ходе проведенных исследований разработан новый способ синтеза данного соединения, позволяющий минимизировать операционное время процесса, получать продукт в одну стадию с выходом 96-98% и высокой степени чистоты.

Материал диссертации опубликован в виде пяти научных статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и девяти тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Следует отметить, что на способ получения 1,1'-дихлор-2,2'-бис(3-нитро-4-N,N-диметиламинофенил)этилена получен патент 2522553 Российская Федерация, МПК C07C211/52, C07C209/10 (опубликован 20.07.2014.). Это означает, что материал диссертации достаточно хорошо отрецензирован и известен научной общественности. Материалы публикаций отражают тематику диссертационного исследования. В статьях обсуждены вопросы, связанные с кинетическими и квантово-химическими

исследованиями механизма дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов нитрит-ионом в апротонных диполярных растворителях, представлены результаты исследований по разработке путей синтеза нитро- и аминопроизводных бензофенонов на основе 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана.

Диссертационная работа изложена на 122 страницах, традиционно состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа, включает 49 рисунков и 21 таблицу. Список использованных источников состоит из 135 наименований.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В ходе проведенных исследований *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. *Впервые* проведенные квантово-химические исследования реакции дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтана нитритом с использованием метода функционала плотности в рамках континуальной сольватационной модели РСМ (растворитель - ДМФА): программа Firefly, корреляционно-обменный потенциал V3LYP, базис 6-31G++(d,p) позволили рассчитать структуры исходных реагентов, предреакционных и переходных состояний, конечных продуктов реакции дегидрохлорирования под действием нитрит-иона и установить механизм исследуемого процесса, безусловным подтверждением которого стал расчет матриц Гессе, который показал, что для найденного переходного состояния

отмечена только одна мнимая частота, соответствующая линейному колебанию N_1 между C_1 и O_1 .

Достоверность данных по строению синтезированных соискателем соединений обеспечивается согласованностью результатов, полученных с помощью различных инструментальных методов физико-химического анализа (ПМР- и ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, элементный анализ), а также подтверждается представленными в экспериментальной части использованными методиками синтеза, выделения и очистки соединений. Рассмотрение этой части работы позволяет утверждать, что представленные экспериментальные данные достоверны, а методики вполне воспроизводимы.

Практически все данные, представленные в диссертации, являются новыми.

Замечания и вопросы.

Глава 1. Обзор литературы – касаются списка использованной литературы, качества оформления представленного в обзоре материала.

1. Целый ряд цитируемых в литературном обзоре источников в списке литературы представлен дважды. Так, ссылки 16 и 45 на книгу А.Н. Несмеянова «Методы элементоорганической химии», 1973 г., ссылки 61 и 66 – на одну и ту же статью Anderson R.I., опубликованную в Австралийском химическом журнале в 1969 г., ссылки 53 и 79 – на статью Паркера А.Д., опубликованную в журнале Успехи химии в 1963 г., ссылки 71 и 80 – на учебник К. Ингольда «Теоретические основы органической химии» 1973 года издания.
2. В разделах литературного обзора 1.1.5.3-1.1.5.6 приведен материал, связанный с описанием механизмов реакций элиминирования (E1, E2), который является известным, по сути, материалом, классическое изложение которого представлено аналогичным образом в целом ряде учебников по органической химии.
3. В тексте литературного обзора обнаруживаются отдельные неточности, опечатки, стилистические и орфографические ошибки. Например, на стр. 17 структуры соединений, представленные на рис. 1.7., не соответствуют

описанию протекающих процессов; на стр. 19 используется не совсем удачный термин «симм-диарилацетилен»; на стр. 10 и 22 представлено одно и тоже описание реакции получения 2,2-дифенил-1,1,1-трихлорэтана с использованием хлораля и т.д. Структуры обсуждаемых в литературном обзоре соединений не имеют нумерации, что затрудняет рассмотрение материала.

Глава 2. Химическая часть.

1. Из прочтения раздела 2.1.1, посвященного обсуждению результатов исследований реакции дегидрохлорирования под действием водного раствора гидроксида калия, не понятно, на основании чего автор сделал выбор в пользу использования катализатора межфазного переноса, в частности, триэтилбензиламмония. Нет ссылок на ранее проведенные в этой области работы, не представлены собственные исследования по подбору каталитической системы. Проводились ли они? Или это известные данные?
2. При обсуждении в разделе 2.1.2. схемы синтеза 2,2-ди(4-N,N-диметиламино-3-нитрофенил)-1,1-дихлорэтана, на который получен патент, автор говорит о возможности использования данного соединения в качестве промежуточного для получения новых растворимых полиимидов. Несомненно, что исследования в данном направлении значительно усилили бы практическую значимость работы.
3. В разделе 2.2 при исследовании реакции дегидрохлорирования 2,2-ди(4-хлорфенил)-1,1,1-трихлорэтана под действием нитрит- и галогенид-анионов в ДМФА автором установлен в следующий ряд их активности: $F^- > NO_2^- > Cl^- > Br^- > I^-$. В литературном же обзоре (ссылки 53-55) отмечается, что в аналогичных условиях наибольшей реакционной способностью обладает нитрит-ион. Объяснений данному экспериментальному факту не приведено.
4. Не совсем понятно на основании чего автор делает вывод на стр. 45 о том, что природа катиона (натрий или калий) не оказывает существенного влияния на скорость реакции и выходы продукта, так как в своей работе использует только калиевые соли.

5. Вывод автора по кинетической части о E2 механизме дегидрохлорирования 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов является достаточно очевидным, так как для протекания данной реакции по мономолекулярному механизму необходимы другие условия: протонный полярный растворитель, слабое основание, низкие температуры и т.д.

Глава 3. Экспериментальная часть.

1. В ряде методик синтеза конечных продуктов дегидрохлорирования имеются расхождения с данными, приведенными в главе 2, по растворителям, температурам, времени проведения синтеза, выходам конечных продуктов.
2. Отсутствуют методики синтеза замещенных бензофенонов. В связи с этим возникает вопрос: при обсуждении условий синтеза замещенных бензофенонов автор ссылается на литературные данные или это его результаты?

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней ВАК к кандидатским диссертациям.

Диссертационная работа соответствует специальности 02.00.03 – Органическая химия, так как в диссертации решены научные задачи, связанные с направленным синтезом соединений с полезными свойствами и установлением зависимости структуры и реакционной способности исследуемых соединений. Результаты диссертации представляют новый вклад в развитие химии 2,2-диарил-1,1,1-трихлорэтанов, путей синтеза сложных молекул на их основе и соответствуют таким областям исследования, как выделение и очистка новых соединений, развитие рациональных путей синтеза сложных молекул, развитие систем описания индивидуальных веществ и моделирование механизмов протекающих процессов.

Выводы по диссертационной работе представляются вполне обоснованными и соответствуют поставленным задачам. Автореферат полностью отражает основные материалы диссертации.

Таким образом, по актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа 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

Официальный оппонент:

Декан факультета естественных наук
ФГБОУ ВО «Тульский государственный
педагогический университет им. Л.Н. Толстого»
доктор химических наук
по специальности 02.00.03, профессор

И.В. Шахкельдян

300026, г. Тула, проспект Ленина, д. 125

8(4872)65-78-08, ira.shakhkeldyan@mail.ru

5 декабря 2016 г.



Шахкельдян И.В.
И.В. Шахкельдян
Начальник отдела
производства и связи