

"УТВЕРЖДАЮ"

**Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
Академик А. М. Музафаров**



Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Насыбуллина Руслана Федоровича "Электрохимически инициируемые каскадные и мультикомпонентные реакции альдегидов и С-Н кислот", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Электрохимический синтез органических соединений по праву считается одним из наиболее экологически безопасных методов. Следует, однако, отметить, что не всякий электрохимический процесс может быть использован в более или менее крупном синтезе. Необходимыми условиями являются: однозначность процесса (т.е. высокий выход целевого соединения), отсутствие на электродах побочных процессов, которые, даже реализуясь в малой степени, могут приводить к потере электропроводности в системе. Важно также аппаратное оформление процесса, поскольку использование диафрагменных электролизеров также как и электролиз при контролируемом потенциале создают порой непреодолимые препятствия в препаративном электросинтезе органических соединений. В последнее время в Институте органической химии РАН был найден эффективный подход, основанный на электрокаталитическом инициировании химических превращений, свободный от перечисленных неудобств и уже позволивший осуществить синтез большого количества соединений различных классов. Новым аспектом этих исследований является работа Руслана Федоровича Насыбуллина, направленная на изучение каскадных и мультикомпонентных реакций инициированных электрохимическим методом.

Диссертация Р.Ф.Насыбуллина включает в себя введение, три главы (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть), выводы, список цитируемой литературы. Диссертация содержит 143 страницы, 24 таблицы, 59 схем, список литературы содержит 117 наименований.

Глава 1 диссертации содержит обзор данных, имеющихся в литературе, о мультикомпонентных и каскадных реакциях альдегидов и С-Н кислот. В части 1.1 рассмотрены процессы, инициированные электрогенерированными основаниями в

различных условиях: электролиз при разделении катодного и анодного пространства, а также реакции в бездиафрагменном электролизере, в том числе и с использованием растворимого анода. Во второй части главы 1 приведены данные о превращениях заглавных соединений при использовании химических соединений как катализаторов. Обзор содержит ссылки на самые новые публикации и полно отражает состояние дел в выбранной автором области исследования. Заключение, сделанное в конце первой главы о большой перспективности электрохимического инициирования мультикомпонентных и каскадных реакций альдегидов и С-Н кислот в бездиафрагменном электролизере обосновано. Не самым удачным представляется разделение автором катализаторов на два типа: основных и "других" (часть 2 главы 1). Не смотря на то, что "другие" типы катализаторов к дальнейшей работе не имеют отношения, все же следовало классифицировать их более четко.

Вторая глава диссертации состоит из двух частей, содержащих обсуждение реакций замещенных салицилового и бензальдегида с С-Н кислотами. Первые два подраздела первой части (2.1.1 и 2.1.2 диссертации) описывают синтез замещенных 4*H*-хроменов при взаимодействии соответствующих салициловых альдегидов с малонодинитрилом и цианкусусным эфиром. Во всех случаях целевые соединения получают с отличными выходами по веществу и с затратой тока в расчете на одноэлектронный процесс порядка 10% (в ряде случаев даже меньше). Предложена разумная схема реакции, проведена оптимизация условий электролиза. Третий подраздел (2.1.3 диссертации) содержит более сложное превращение: взаимодействие замещенного салицилового альдегида, малонодинитрила и триэтилфосфита, приводящее к хроменилфосфонатам. Реакция также оптимизирована автором, достигнуты высокие выходы.

Во второй части 2 второй главы изучены реакции бензальдегидов, содержащих как донорные так и акцепторные заместители в ядре с гетероциклическими карбонильными соединениями в присутствии С-Н кислот при катализе электрическим током. Синтезировано большое количество гетероциклических соединений, имеющих перспективы в аспекте биологической активности.

Третья глава содержит экспериментальные данные, убедительно показывающие большой объем проделанной автором работы и подтверждающие достоверность полученных результатов. Как можно видеть из описания методик эксперимента, в подавляющем большинстве случаев для выделения аналитически чистых образцов достаточно фильтрования электролита, что очень привлекательно для синтетиков.

По существу может быть высказано только одно замечание, не снижающее общего впечатления от работы. Поскольку все электрохимические реакции автором проводились в бездиафрагменном электролизере, автору следовало бы обсудить анодные процессы.

Диссертация в основном хорошо оформлена, количество опечаток невелико. Тем не менее, по оформлению работы могут быть высказаны следующие замечания:

-разделы 2.1.1 и 2.1.2 диссертации (1.1 и 1.2 автореферата) можно объединить в один без потери ясности изложения, поскольку приведенные в них схемы превращений (схемы 1 и 3 и схемы 2 и 4 автореферата), по существу идентичны;

-некоторые схемы в диссертации точнее было бы называть рисунками, например схема 7 на стр.56 диссертации содержит формулу только одного соединения.

В целом, работа Р.Ф.Насыбуллина представляет собой законченное исследование, развивающее новый эффективный подход к синтезу сложных органических соединений. Широко использованы современные физико-химические методы для доказательства структуры полученных соединений. Практическая польза синтезированных веществ подтверждена литературными ссылками на близкие аналоги. Выводы, сделанные автором обоснованы. Автореферат полно отражает содержание работы. По теме диссертации опубликовано 10 статей в ведущих химических журналах и представлено 9 сообщений на Российских и международных конференциях.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования в МГУ им. М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И.Менделеева, ФГУП "ГосНИИОХТ", ИНЭОС РАН, Астраханском ГТУ, ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Тамбовском ГТУ.

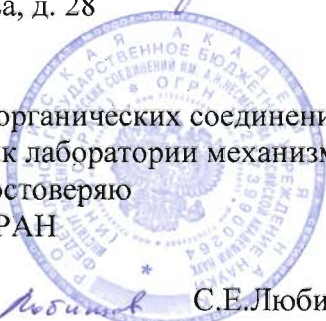

Диссертация и отзыв на нее обсуждены на коллоквиуме лаборатории механизмов реакций ИНЭОС РАН.

Считаю, что диссертационная работа Р.Ф.Насыбуллина по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор - Руслан Федорович Насыбуллин заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Степанов Андрей Александрович
119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28
Телефон +74991354318
stepanov@ineos.ac.ru

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН
Старший научный сотрудник лаборатории механизмов реакций, к.х.н.
Подпись А.А.Степанова удостоверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН

д.х.н.



С.Е.Любимов