

Отзыв официального оппонента

по диссертационной работе Насыбуллина Руслана Федоровича

на тему

**«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРУЕМЫЕ КАСКАДНЫЕ И
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И С-Н КИСЛОТ»,**

представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 - органическая химия

Актуальность работы

*

Одним из наиболее интенсивно развивающихся современных направлений органического электросинтеза являются электрохимически инициированные каскадные и мультикомпонентные реакции. Различные превращения альдегидов и С-Н кислот являются важным разделом в арсенале средств современной синтетической органической химии. Так, анионы С-Н кислот конденсируются с карбонильными соединениями с образованием активированных олефинов - ценных прекурсоров природных и биологически активных соединений. Преимущества электрохимической генерации анионов СН-кислот связаны с отсутствием необходимости использования химических депротонирующих средств. Кроме того, пропускание каталитического количества электричества сводит к минимуму нежелательные процессы прямого восстановления/окисления на электродах. Актуальность диссертационной работы Р.Ф. Насыбуллина сомнений не вызывает, поскольку она посвящена детальному исследованию электрохимически инициированных каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот.

Общая структура работы

Диссертация изложена на 143 страницах и состоит из введения, литературного обзора на тему «Каскадные и мультикомпонентные реакции альдегидов и С-Н кислот», обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Список цитируемой литературы содержит 117 наименований.

Научная новизна

В диссертации предложен и осуществлен процесс электрокаталитического проведения каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот в бездиафрагменном электролизере, в нейтральной среде и мягких условиях. Проведено систематическое исследование электрохимического инициирования каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот в спиртах, с использованием бромида натрия в качестве электролита в бездиафрагменном электролизере в широком интервале температур.

Наиболее важными представляются следующие достижения диссертанта.

1. Обнаружено и реализовано быстрое электрохимическое превращение салициловых альдегидов и малонитрила в 2-амино-4#-хромен-3-карбонитрилы.
2. Осуществлено электрохимическое превращение салициловых альдегидов и эфиров циануксусной кислоты в 2-амино-4Я-хромен-3-карбоксилаты с высокими выходами.
3. Реализовано быстрое и эффективное электрохимическое превращение салициловых альдегидов, малонитрила и триэтилфосфита в (2-амино-4Я-хромен-4-ил)фосфонаты в широком интервале температур.
4. С высокими выходами реализовано электрохимическое превращение бензальдегидов и 3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-она в замещенные 4,4'-(арилметил)бис(1 Я-пиразол-5-олы).
5. Осуществлены следующие электрохимические превращения бензальдегидов и С-Н кислот, открывающие доступ к ценным прекурсорам природных и биологически активных соединений.
 - Электрохимическое превращение бензальдегидов, 3-метил-2-пиразолин-5-онов и С-Н кислот в 3-(5-гидрокси-3-метилпиразол-4-ил)-3-арилпропионитрилы с высокими выходами. Эта реакция осуществлена также в химическом варианте.
 - Электрохимическое превращение бензальдегидов, малонитрила и циклических 1,3-дикетонов в 5,6,7,8-тетрагидро-4#-хромены.
 - Быстрое электрохимическое превращение ароматических альдегидов, малонитрила 4-гидрокси-6-метил-2-пирона в пирано[4,3-6]пираны.
 - Быстрое электрохимическое превращение ароматических альдегидов, С-Н кислот и 1-метил-4-гидроксихинолин-2-она в пирано[2,3-с]хинолоны.

Все перечисленные результаты получены на высоком научном и экспериментальном уровне.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации новых соединений автор грамотно применил комплекс физико-химических методов - спектроскопию ЯМР ¹³C и ³¹P, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, элементный анализ.

Практическая значимость

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке принципиально нового электрохимического метода получения из простых соединений - альдегидов и С-Н кислот - би- и трициклических гетероциклических систем, активно взаимодействующих с биологическими рецепторами и проявляющих фармакологические свойства.

Замечания

По работе имеется ряд замечаний.

1. Количество электричества, требуемое для проведения электросинтеза, автор связывает с силой СН-кислоты. В частности, в разделе 2.1.2 диссертации большее количество электричества (0.09 F/моль) при работе с циануксусным эфиром по сравнению с малонодинитрилом (0.05 F/моль - раздел 2.1.1) он объясняет более низкой кислотностью циануксусного эфира. По-видимому, сила СН-кислоты - не единственный фактор, определяющий количество электричества, поскольку применение одной и той же СН-кислоты - малонодинитрила в зависимости от других компонентов требует в различных опытах от 0.03 до 0.1 F/моль. Хотелось бы видеть более развернутое обсуждение этого вопроса.
2. Автор систематически приводит данные выходов по току, которые изменяются в широких пределах - от 850% до 3200%, однако никак не обсуждает их. Остается неясно, что надо предпринять или для каких реакций следует ожидать, чтобы выходы составили, например, 5 000%.
3. Автор в недостаточной мере рекламирует преимущества электросинтеза:
- Например, результаты, приведенные автором в разделе 2.2.2 при изучении реакции бензальдегидов с пиразолинонами и электросинтезом, и химическим синтезом, практически одинаковы. Этот факт никак не комментируется. Вместе с тем, резервы для соответствующего

комментария (как и для других подобных обсуждений) имеются, поскольку в каждом разделе после изложения полученных результатов автор подробно останавливается на типах биологической и фармакологической активности синтезированных соединений, что вполне можно было бы опустить.

- Все схемы механизмов практически идентичны - электрохимическая генерация этоксид-иона и запуск реакций Кневенагеля и Михаэля, в которых электросинтез никак не проявляется. Хотелось бы, по крайней мере, однажды увидеть более развернутые комментарии автора происходящих в электрохимической ячейке процессов, тем более, что и альдегиды, и СН-кислоты относятся к электрохимически-активным группам органических соединений. Например, в изученных условиях вполне возможна прямая генерация анион-радикала малонитрила без участия этоксид-иона.

*

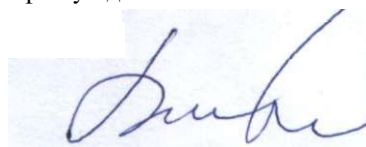
Следует подчеркнуть, что высказанные замечания касаются лишь оформления и обсуждения результатов работы и ни в коей мере не ставят под сомнение ее основные выводы. У оппонента нет никаких сомнений, что основные маршруты изученных реакций таковы, как их излагает автор, тем более, что все результаты работы прошли рецензирование в высокорейтинговых журналах по электрохимии. Вместе с тем, в диссертации, посвященной «детальному исследованию электрохимически инициированных каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот», более глубокое обсуждение процессов в электрохимической ячейке было бы вполне уместно, в том числе для лучшего понимания новых ценных возможностей электросинтеза, обнаруженных автором.

Заключение

Диссертантом предложен и осуществлен процесс электрохимического проведения каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот в бездиафрагменном электролизере, в нейтральной среде и мягких условиях. Проведено систематическое исследование электрохимического инициирования каскадных и мультикомпонентных реакций альдегидов и С-Н кислот в спиртах, с использованием бромида натрия в качестве электролита в бездиафрагменном электролизере в широком интервале температур.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и

практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, - а именно в работе детально исследованы электрохимически инициируемые каскадные и мультикомпонентные реакции альдегидов и С-Н кислот; синтезированные соединения представляют интерес в качестве биологически активных веществ и доступных синтонов, - предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Насыбуллин Руслан Федорович достоин присуждения искомой ^ степени по специальностям 02.00.03 - органическая химия.



Ф.И.О. составителя:

Травень Валерий Федорович
125047, ГСП, Москва, А-47,
Миусская пл., д. 9

Почтовый адрес:

Телефон:

8-(499)-978-94-07

Адрес электронной почты:

valerii.traven@gmail.com

Наименование организации:

ФГБОУ ВПО «Российский
химико-технологический
Имени Д.И. Менделеева

Должность:

Руководитель ВХК РАН,
д.х.н., профессор,
Заслуженный деятель науки РФ

Подпись В.Ф. Травеня заверяю

Ученый секретарь Российского химико-
технологического университета
имени Д.И. Менделеева

22 мая 2014 г.



Гусева Татьяна Валериановна