

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.04 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «15» сентября 2017 года, протокол № 4

О присуждении Шарипову Михаилу Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и фунгицидная активность [1,2-бис(*трет*-бутил-перокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений» в виде рукописи по специальности 02.00.03 – Органическая химия, химические науки, принята к защите «28» июня 2017 года, протокол № 3, диссертационным советом Д 212.204.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9, приказ о создании диссертационного совета от «11» апреля 2012 года №105/нк).

Соискатель Шарипов Михаил Юрьевич, «03» августа 1989 года рождения, в 2012 году окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации.

Обучался в аспирантуре Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации с апреля 2012 года по апрель 2016 года.

Работает в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации на кафедре химии и технологии органического синтеза в должности ассистента.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук в лаборатории исследования гомолитических реакций (№ 13) и в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации на кафедре химии и технологии органического синтеза.

Научный руководитель – член-корреспондент Российской академии наук, профессор Российской академии наук, доктор химических наук Терентьев Александр Олегович, гражданин Российской Федерации, профессор кафедры химии и технологии органического синтеза Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций (№ 13) Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- кандидат химических наук Чусов Денис Александрович, гражданин Российской Федерации, старший научный сотрудник отдела металлоорганических соединений, группа эффективного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва;

- доктор химических наук Приходченко Петр Валерьевич, гражданин Российской Федерации, заведующий лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук Москва, в своем **положительном** заключении, подписанном заведующей лабораторией жидкофазного окисления, доктором химических наук, профессором Касаикиной Ольгой Тарасовной и утвержденном директором, доктором химических наук, профессором Надточенко Виктором Андреевичем, указала, что представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), а ее автор, Шарипов Михаил Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия (отзыв заслушан и одобрен на коллоквиуме лаборатории жидкофазного окисления «21» августа 2017 года, протокол № 1).

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 48 страниц, в том числе 4 в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций. Все работы написаны диссертантом в соавторстве с научным руководителем и другими исследователями, личный вклад соискателя составляет 90% и состоит в постановке целей исследований, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных данных.

Соискателем опубликовано 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов, получен 1 патент. Монографий, депонированных рукописей не имеет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Terent'ev A.O., **Sharipov M.Yu.**, Krylov I.B., Gaidarenko D.V., Nikishin G.I. Manganese triacetate as an efficient catalyst for bisperoxidation of styrenes // Org. Biomol. Chem., 2015, Vol. 13, Issue 5, P. 1439 – 1445. DOI: 10.1039/C4OB01823K
2. Терентьев А.О., **Шарипов М.Ю.**, Никишин Г.И. Катализируемое кобальтом биспероксидирование стиролов // Изв. РАН. Сер. хим., 2015, № 5, С. 1053-1056. DOI: 10.1007/s11172-015-0975-6
3. Terent'ev A.O., **Sharipov M.Yu.**, Glinuskin A.P., Krylov I.B., Gaidarenko D.V., Nikishin G.I. Difference in α -thiocyanation of malonates, β -oxo esters and β -diketones with sodium

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии.

В отзыве кандидата химических наук Раскильдиной Гульнары Зинуровны, доцента кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в качестве пожелания отмечена важность тестирования в этой системе многотоннажного промышленного гидропероксида кумола.

В отзыве доктора химических наук, профессора Перкеля Александра Львовича, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» в качестве замечаний отмечено, что в схеме 6 отсутствует реакция рекомбинации *трет*-бутилпероксирадикалов. Из автореферата не совсем ясны экологические аспекты применения синтезированных диссертантом препаратов. Не указано, насколько они безопасны для животных и человека и как быстро они разлагаются в окружающей среде.

В отзыве доктора химических наук, профессора Васильева Александра Викторовича, директора института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова» в качестве замечания отмечено отсутствие в автореферате механизма превращения β -дикарбонильных соединений с тиоцианатом натрия в присутствии церий аммоний нитрата.

Отзыв доктора химических наук Баранина Сергея Викторовича, ведущего научного сотрудника лаборатории карбоциклических соединений Института органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован сферой их научных интересов, что подтверждается наличием у них публикаций в ведущих рецензируемых изданиях по тематике диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработан** способ синтеза [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов из доступных и недорогих стартовых реагентов. На основании полученных результатов пероксидирования с использованием соединений марганца в различных степенях окисления, а также известных литературных данных по окислительным процессам с участием солей марганца, **предложен** механизм пероксидирования. **Разработан** метод тиоцианирования β -дикарбонильных соединений тиоцианатом натрия под действием

церий (IV) аммоний нитрата. **Доказана** перспективность использования полученных [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и тиоцианатов α -замещенных β -дикарбонильных соединений в качестве фунгицидных препаратов.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

- доказано, что соли марганца в степенях окисления II, III и IV и кобальта в степени окисления II катализируют биспероксидирование стирола *трет*-бутилгидропероксидом;
- изложены возможные пути трансформации триацетата марганца в каталитическом цикле в реакции пероксидирования C=C связи стиролов *трет*-бутилгидропероксидом;
- раскрыты особенности процесса тиоцианирования малоновых эфиров, β -дикетонов и β -кетозэфиров системой церий (IV) аммоний нитрат и тиоцианат натрия: ключевым условием тиоцианирования малоновых эфиров является одновременное наличие в начале реакции трех реагентов, что, вероятно, обусловлено механизмом реакции, согласно которому тиоцианатный фрагмент переносится на эфир из координационной сферы церия;
- изучена связь структура - фунгицидная активность и выявлено, что α -тиоцианаты β -дикарбонильных соединений проявляют фунгицидную активность, сравнимую и превосходящую таковую у фунгицидных агропрепаратов (триадимефона и крезоксим-метила); установлена высокая фунгитоксичность бис-*трет*-бутилпероксидов по отношению к патогенным грибам: *Pythium graminicola* и *Drechslera graminea*.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики подтверждается** тем, что:

- разработаны новые эффективные методы синтеза вицинальных бис-пероксидов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений, которые обладают выраженной фунгицидной активностью, сравнимой и превышающей таковую у коммерчески применяемых агрохимпрепаратов.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, ведущих исследования и разработки в области пероксидов, серосодержащих соединений и средств защиты растений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- идея диссертационной работы базируется на анализе литературных данных и обобщении сведений по синтезу [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений;
- в работе использованы современные методы органического синтеза и физико-химического анализа, показана воспроизводимость результатов синтеза в исследованных условиях;
- выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о связи между строением и данными физико-химических методов анализа всех полученных в работе соединений.

Личный вклад соискателя составляет 90% и заключается в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; получении исходных соединений; проведении всех экспериментов; обработке и интерпретации экспериментальных данных; разработке основных методов эксперимента; проведении испытаний на фунгицидную

активность *in vitro*; личном участии в апробации результатов исследования; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия в части по пункту 1 «Выделение и очистка новых соединений», по пункту 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и пункту 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие химии органических пероксидов и тиоцианатов и имеет прикладное значение в синтезе.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

На заседании «15» сентября 2017 года, протокол № 4, диссертационный совет принял решение присудить Шарипову Михаилу Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 13, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного совета

В.Ф. Травень

Ученый секретарь

диссертационного совета

Н.А. Пожарская (Кондратова)

