

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шарипова Михаила Юрьевича “Синтез и фунгицидная активность [1,2-бис(трет-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационное исследование, выполненное Шариповым М.Ю., посвящено сразу нескольким научным направлениям. Это поиск и разработка методов тиоцианирования СН-кислот и биспероксидирования олефинов. Кроме того, автор самостоятельно провел испытания на фунгицидную активность *in vitro*. Более того, автор участвовал в полевых испытаниях новых фунгицидов *in vivo*. Исследования были проведены с охватом всех важнейших стадий: эмбриональных, ювенильных, репродуктивных и зрелых. Работа относится к редкому типу диссертационных исследований, когда присутствует одновременно и фундаментальная составляющая, и практическая. С учетом этого диссертацию следует признать крайне актуальной.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, постановки задачи, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 342 наименования.

В литературном обзоре собрано и описано большинство известных на данный момент работ по методам тиоцианирования карбонильных соединений, содержащих в альфа-положении атом водорода. Автором проведен критический анализ имеющейся информации и сделаны важные заключения. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием. Дополненный собственными результатами автора, литературный обзор может быть рекомендован для публикации в журналах «Успехи химии», «Beilstein journal of organic chemistry», «Synthesis».

Обсуждение результатов логически разбито на четыре раздела: селективный синтез альфа-тиоцианатов; катализируемое солями кобальта биспероксидирование стиролов; катализируемое марганцевыми производными биспероксидирование стиролов и фунгицидная активность синтезированных соединений. Следует отметить, что автор использовал широкодоступные реагенты, что позволяет использовать разработанную методологию в большинстве лабораторий органического профиля. Таким образом научная новизна не вызывает сомнений. Из проведенного исследования складывается ощущение, что

такая методология тиоцианирования будет работать не только для бета-дикетонов, кетоэфиров и малоновых эфиров, но и для большинства СН-кислот с рКа менее 20.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных автором соединений надежно подтверждено данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения. Особенно стоит отметить, что автор практически для всех соединений приводит не только данные масс-спектрометрии высокого разрешения, по которой нельзя однозначно сказать, что соединение чистое, но также данные элементного анализа.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в четырех научных статьях и патенте. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Шариповым М.Ю. синтетические методы безусловно имеют практическую значимость и могут быть с успехом использованы на Химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, МГУ им. М. В. Ломоносова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Разработанный метод тиоцианирования СН-кислот производит впечатление общего. Однако авторам стоило бы проверить и другие окислители, например, пероксид водорода.
2. Для описания масс-спектров, содержащих атом хлора или брома лучше приводить расчетные и экспериментальные данные для обоих изотопов.
3. Автором получены выходы от хороших до отличных в реакции тиоцианирования. С учетом этого обстоятельства следовало бы проверить при оптимизации соотношений реагентов и меньшие загрузки исходного тиоцианата и церий аммоний нитрата. То же самое следовало бы сделать и при оптимизации реакции пероксидов и алкенов.
4. Из представленного механизма по биспероксидированию производными марганца можно предположить вывод, что добавление уксусной кислоты может увеличить скорость реакции или выход продукта, однако этого автором исследовано не было.
5. В литературном обзоре на странице 34 не указано на основании, каких экспериментальных данных был сделан вывод о том, что скорость реакции зависит не только от скорости комплексообразования тиоцианата с металло-порфирином, но и от скорости диссоциации SCN^- —аддукта.

6. В литературном обзоре не везде приведены выходы (или диапазоны выходов). Например, схема 8.
7. В литературном обзоре часто указывается количество реагентов в ммоль, однако не везде указывается количество исходного субстрата. Например, схемы 17, 59, 75, 77, 78, 79, 80, 83.
8. Автору стоило бы обсудить, почему для соединения **2r** расхождения в элементном анализе по углероду составляет 0.6%, в то время как для остальных элементов не превышает 0.1%.
9. В описании спектра продукта **4b** сигнал от наложения двух дублетов автор указывает как мультиплет, но не приводит интервал химических сдвигов.
10. В описании спектра продукта **4d** автор относит сигнал при 1.32 м.д. как сигнал трет-бутоксигруппы, хотя это сигнал от трет-бутильной группы при бензольном кольце.
11. В описании спектра продукта **4f** автор указывает константу спин-спинового расщепления от сигнала при 5.60 м.д. как 11.1 Гц, в то время как она должна быть 3.1 Гц.
12. Автору следовало бы обсудить, на каком основании он относит продукты к тиоцианатам, а не к изотиоцианатам.
13. В диссертации присутствуют опечатки и неточности:
После некоторых сокращений не следует ставить точки, например, минуты и часы.
Стр. 24 «Ацепторов».
Стр. 28 Не хватает пробела между цифров 5 и сокращением мл.
На схеме 50 пропущено метиленовое звено в продукте **35a**.
Стр. 58 Вместо термина «наномагнитных частиц», лучше использовать термин «магнитных наночастиц».
Стр. 62 «пенандион».
Стр. 62 вместо «схема б», должна быть «схема 7б».
Стр. 71 В случае использования сокращенного названия пара-толуолсульфофосфорной кислоты на русском языке лучше вместо «р-ТСК», лучше писать «п-ТСК».
Стр. 81 Вместо «NH₂SCN», вероятно, автор хотел написать «NH₄SCN».
Стр. 97 Автор везде приводил фамилии ученых на английском языке, а профессора Хараша (Kharash) указал как Караша на русском.
Стр. 103 Вместо «BuOOMn₃O(OAc)₈» следует написать «^tBuOOMn₃O(OAc)₈».
Автор по-разному обозначает комнатную температуру. Где-то это «комн. темп.», а где-то «rt», хотя в списке сокращений такой вариант не рассматривался.
В экспериментальной части для соединения **2h** приведено неправильное название.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения работы и не снижают ее ценности. Считаю, что представленная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (пункты 9-14), а ее автор, Шарипов Михаил Юрьевич, достоин присуждения ему степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя: Чусов Денис Александрович

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Вавилова 28

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

Наименования организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им.
А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Должность: Старший научный сотрудник ИНЭОС РАН

кандидат химических наук, Чусов Д. А.

Подпись Чусова Д. А. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Доктор химических наук, Любимов С. Е.



29.08.2017