

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
д.х.н., проф. В.А. Надточенко

“22” августа 2017 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шарипова Михаила Юрьевича «Синтез и фунгицидная активность [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:
02.00.03 – Органическая химия

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Шарипова Михаила Юрьевича «Синтез и фунгицидная активность [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений» в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении ученых степеней», отмечаем следующее.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Шарипова М.Ю. представляет собой многоплановое исследование, целью которого является разработка подходов к получению биологически активных веществ для агропромышленного комплекса. На сегодняшний день известно огромное количество фунгицидных препаратов. Однако они имеют существенный недостаток – быстрое падение эффективности из-за возникновения резистентности к средствам защиты растений. Очевидная необходимость решения проблем по предотвращению и лечению болезней сельскохозяйственных культур с

использованием новых препаратов и новых подходов к синтезу ранее не применявшихся средств защиты растений, по возможности, из коммерчески доступных реагентов остается важной и актуальной темой и в фундаментальной науке, и в промышленности.

В связи с этим, диссертационная работа Шарипова М.Ю. является актуальной и значимой для органической химии, поскольку в ней разработаны подходы и осуществлен синтез ценных биологически активных [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений, изучена их фунгитоксичность и выявлены соединения, сравнимые по активности с коммерчески применяемыми препаратами.

Основные результаты работы, оценка их новизны и практической значимости

Диссертационная работа написана по традиционному плану и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 342 источника. Материалы диссертации изложены на 182 страницах машинописного текста, включая 124 схемы, 16 таблиц, 1 рисунок и 7 фотографий.

Широкий диапазон намеченных целей и разрабатываемых в диссертации отразился в объеме литературного обзора. Особое внимание Шарипов М.Ю. уделил обзору методов тиоцианирования. В отличие от методологии пероксидирования, по данной тематике несколько десятилетий не публикуются работы, обобщающие достижения ученых в области их синтеза. В результате получился фундаментальный обзор литературных данных, чётко структурированный, ясно изложенный и, по-видимому, готовый к публикации без особой доработки.

Основные результаты, полученные Шариповым М.Ю. в ходе выполнения диссертационного исследования и изложенные в главе 2, показывают, что намеченные цели были достигнуты. Диссертация отличается большим объёмом проделанной работы и высоким уровнем исполнения. В плане научной новизны хотелось бы остановиться на следующих достижениях соискателя.

Шарипов М.Ю. разработал удобный метод синтеза α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений с использованием церий (IV) аммоний нитрата. Уместно подчеркнуть, что, во-первых, найдена отличительная особенность методики тиоцианирования малонатов в сравнении с diketонами и кето-эфирами, а во-вторых, коммерческая доступность исходных реагентов позволит синтезировать целевые продукты в больших количествах. Механизм реакции в случае малоновых эфиров, впрочем, заслуживает дальнейшего изучения.

Большой интерес представляет разработанный в работе новый способ селективного синтеза вицинальных бис-пероксидов из стиролов и *трет*-бутилгидропероксида в присутствии каталитических количеств солей марганца. В выбранных оптимальных условиях проведения синтеза при большом избытке гидропероксида по сравнению с мономером радикальный распад гидропероксида и последующие реакции приводят к высокоселективному образованию бис-пероксидов. Автор предложил механизм реакции, согласно которому в каталитическом цикле пероксидирования могут участвовать соединения марганца в степенях окисления 2, 3 и 4. Установлено, что реакция стиролов с *трет*-бутилгидропероксидом в присутствии ацетата кобальта приводит к целевым бис-пероксидам, несмотря на известные данные о полимеризации мономеров

в подобных условиях.

Кульминацией диссертационной работы можно назвать ту её часть, в которой сообщается об испытаниях полученных соединений на биологическую активность. Проведя испытания на более чем 20 патогенных микроорганизмах, автором показано, что ряд тиоцианатов и пероксидов обладают выраженной фунгицидной активностью по отношению к наиболее распространенным фитопатогенам.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке новых методов синтеза вицинальных бис-пероксидов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений и выявлении у них выраженной фунгицидной активности, сравнимой и превышающей таковую у коммерчески применяемых агрохимпрепаратов.

Обоснованность и достоверность выводов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Экспериментальная часть выполнена на современном уровне. Строение синтезированных веществ подтверждено данными элементного анализа, ЯМР, масс-спектрометрии высокого разрешения. Научные результаты опубликованы в рецензируемых научных журналах и докладывались на научных конференциях разного уровня. Кроме того, Шарипов М.Ю. является автором 2 патентов на изобретения по теме диссертации.

Необходимо отметить, что Шарипов М.Ю. работал с потенциально опасными в обращении соединениями. Его можно также похвалить за приложенные им усилия по отработке оптимальных условий проведения исследуемых процессов (тщательный подбор растворителей, катализаторов и т.д.).

Основные выводы работы согласуются с результатами экспериментов и представляются вполне обоснованными.

Замечания по работе

1. Несмотря на то, что полученные в работе вещества представляются в качестве фунгицидов и предполагают использование в условиях неблагоприятных факторов внешней среды, автором не указывается стабильность полученных соединений, что в особенности актуально для пероксидов.

2. Предложенный механизм тиоцианирования малоновых эфиров тиоцианатом натрия в присутствии церий (IV) аммоний нитрата изложен кратко и заслуживает дальнейшего изучения.

3. В диссертации встречаются оформительские огрехи и опечатки, например: фотографии 6 и 7 пронумерованы как 5 и 6, рисунок 2 вместо 1, отсутствует название патента в ссылке 335 использованной литературы и т.д..

Однако указанные замечания не затрагивают существа диссертационной работы Шарипова М.Ю. и не снижают ее общую высокую положительную оценку.

Автор выполнил значительное по объему оригинальное исследование. Полученные результаты проанализированы и обобщены. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают содержание работы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе новые фундаментальные данные о способах получения перспективных средств защиты растений представляют несомненный интерес для специалистов в области органической химии и агрохимии, занимающихся пероксидами, тиоцианатами, синтезом биологически активных веществ.

С полученными результатами целесообразно ознакомить следующие организации: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, МГУ им. М.В. Ломоносова, Северо-Кавказский федеральный университет, Ярославский государственный технический университет, Московский технологический университет, Иркутский институт органической химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Волгоградский государственный технический университет, Казанский государственный технологический университет, Санкт-Петербургский Государственный технологический университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Российский государственный аграрный университет - МСХА им. А.Г. Тимирязева, Новосибирский государственный аграрный университет, Орловский государственный аграрный университет им. Н.В. Парахина.

Заключение по работе

Таким образом, представленная диссертационная работа «Синтез и фунгицидная активность [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензолов и α -тиоцианатов β -дикарбонильных соединений», по тематике, методам исследования и предложенным новым научным положениям соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия по п.1 «Выделение и очистка новых соединений», по п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» и п.7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство». Диссертационная работа заслуживает высокой оценки, полностью соответствует требованиям **п. 9-14** «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением 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.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на коллоквиуме лаборатории жидкофазного окисления ИХФ РАН (протокол №1 от 21.08.2017).

Ф.И.О. составителя: д.х.н., проф. Касаикина Ольга Тарасовна

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Телефон: +7-495-939-74-04

Адрес электронной почты: kasaikina@chph.ras.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН)

Должность: Зав. лабораторией жидкофазного окисления

Подпись Касаикиной О.Т. заверяю

Ученый секретарь ИХФ РАН

К.х.н. Стрелкова Л.Н.

O.T.



Л.Н.