

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Коверда Анны Александровны на тему: "Закономерности синтеза диастереомерно чистых производных вицинальных циклоалкандикарбоновых кислот - мономеров полиамидоимидов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.03 - Органическая химия

Дизайн и разработка синтетических подходов получения новых оптически активных мономеров и полимеров на их основе, пригодных для широкого практического использования – одно из важнейших направлений современной органической и полимерной химии. Получение и исследование таких подходов безусловно является актуальной задачей. Установлено, что одними перспективных хиральных полимеров являются полиамидоимиды, которые являются важными материалами для получения нанокомпозитных веществ. Известные полиамидоимиды обладают хорошими термостойкими свойствами, но плохо растворимы в органических растворителях. При этом выяснено, что решение проблем с растворимостью, например, при введении алифатических фрагментов, приводит к тому, что получаемые при этом полимерные цепи не обладают стереохимической регулярностью.

К началу исследований, проведенных в данной диссертационной работе, несмотря на большое число синтетических подходов к получению хиральных полимеров традиционными подходами классической органической химии с привлечением простых доступных веществ – циклоалкандикарбоновых кислот, аминокислот, диаминов, получаемые полиимиды в основном представляли соединения с невысокой молекулярной массой. Причем, среди известных результатов важным ориентиром для

дальнейших синтетических модификаций являлось установление возможности на базе данных мономеров получить новые мономеры для получения полиамидоимидов, обладающих необходимыми свойствами.

Именно здесь на пути трансформации циклоалкендикарбонового фрагмента, где легко можно использовать научный багаж в области органического синтеза, был найден путь к получению новых эффективных хиральных мономеров. Диссертанту удалось разработать получение целого ряда в значительной мере оригинальных и перспективных веществ. В диссертации Коверда сгруппировала их в нескольких разделах главы обсуждения результатов, где последовательно рассмотрены методы синтеза новых хиральных мономеров. Вначале осуществлялся синтез непредельных циклоалкендикарбоновых кислот, которые, а также их амиды и соответствующие производные норборнена, затем были использованы для алкилирования бензола. Полученные соединения были подвергнуты нитрованию азотной кислотой и восстановлены до соответствующих аминопроизводных. В заключительной части исследования на базе ранее известных методов осуществлен синтез новых оптически активных, растворимых в большинстве органических растворителях полиамидоимидов. Предложенная структура этих соединений открывает широкие возможности для их дальнейшей целенаправленной модификации.

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 92 схемы и 15 рисунков и состоит из введения, трех частей (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть) и выводов. Список цитируемой литературы включает более 110 наименований.

Литературный обзор диссертации предваряет глава с рассмотрением основных сведений о хиральных мономерах, их строении и способов

получения. Анализ известных данных привел автора к выводу о перспективности использования полиамидоимидов. Далее проанализированы наиболее известные подходы к получению мономеров этого типа, рассмотрены пути введения хиральных группировок в основной остов молекулы, пути сохранения имеющейся стереохимии, методы предотвращения нежелательной эимеризации продуктов, восстановление нитросоединений и реакция Дильса-Альдера. *Однако, реальный охват и анализ столь различных больших разделов химии в небольшом диссертационном обзоре в принципе невозможен и данный литературный обзор не мог не получиться по этой причине несколько поверхностным. Кроме того, последние два раздела, излагающие вопросы восстановления нитросоединений и реакцию Дильса-Альдера слишком большие по заявленным названиям, чтобы их рассматривать в качестве небольших разделов главы литобзора. Лучше было, например, известные данные о специфических частных методах восстановления ароматической нитрогруппы и циклоприсоединения циклопентадиена к циклогексеновым структурам кратко упомянуть в следующей главе при обсуждении полученных автором результатов.*

Тем не менее, ощущается хорошее знание автором текущей литературы в данной области и желание упомянуть как можно больше сведений по выбранной теме. Оно позволило сгруппировать материал по основным разделам, литературный обзор получился весьма последовательным, возможно даже избыточным по информации. Он охватывает в сумме около 95 ссылок на оригинальные работы и отвечает своему назначению. Структура обзора облегчает чтение и оценку основных синтетических глав диссертации. помогает понять формулирование целей исследований автора, мотивацию выбранных направлений приложения усилий, степень новизны предлагаемых

решений. Квинтэссенцией обзора является резюме всех частей, демонстрирующее оригинальность выбранного диссертантом подхода и перспективность получения и использования новых мономеров на основе.

В разделе «Обсуждение результатов» представлены результаты собственной работы Анны Александровны над поставленной задачей. Все разделы главы обсуждения результатов диссертант старался построить целесообразно, последовательно и по единому плану: подробно анализируются подходы к синтезу, рассматривается получение используемых субстратов, затем синтез оптимальных производных, рассмотрение их строения, диастереомерной чистоты, функциональных свойств, выявление новых качественных изменений и рассмотрение свойств полученных целевых веществ. В заключительной главе приведены результаты и характеристики, полученных полиаминоамидов. Такое общее расположение полученных результатов демонстрирует ясность химического видения автором своей работы, логичность постановки задачи и четкость ее выполнения. Несомненным достоинством работы является богатый иллюстративный материал в виде многочисленных схем и рисунков, что существенно облегчает восприятие и анализ полученных диссертантом результатов.

Экспериментальная часть содержит методики синтеза полупродуктов, конечных соединений, проведения новых реакций. Указаны используемые инструментальные методы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Данный раздел диссертации показывает большой объем экспериментальной работы, проведенной автором, его аккуратность и тщательность исполнения химического эксперимента. Стоит отметить привлечение комплекса современных инструментальных методов анализа для установления строения полученных соединений и обоснования сделанных выводов.

Выводы в полной мере отражают результаты, полученные в рамках выполнения диссертационной работы.

Научная и практическая новизна диссертационной работы А. А. Коверда не вызывает сомнений.

В данной работе разработан метод синтеза диастереомерно чистых фенилциклоалкандикарбоновых кислот. Предложен диастереоселективный метод синтеза имидов производных фенилциклоалифатических дикарбоновых кислот. Разработан метод синтеза хиральных аминокислот фенилциклоалкандикарбоновых кислот и мономеров на их основе. Получены полимерные материалы с высокой теплостойкостью и термической стабильностью, а также хорошей растворимостью в диполярных апротонных и протонных растворителях. Проведен дизайн и разработка методов получения более 40 новых, в том числе диастереомерно чистых соединений. На основе данных соединений получены новые полимерные материалы с высокой теплостойкостью и термической стабильностью, а также растворимостью в диполярных апротонных и протонных растворителях. Практическую ценность могут представить разработанные методы синтеза имидов, содержащих трифторметильную группу на основе диастереомерно чистых фенилциклогександикарбоновой и метилфенилциклогександикарбоновой кислот.

Творческое отношение к синтетическим приемам, позволяющее в ряде случаев избежать эимеризации промежуточных соединений, строгий анализ полученных реакционных смесей, позволила диссертанту получить для дальнейших исследований широкий набор хиральных соединений в виде преимущественно одного диастереомера, что важно для получения хиральных полимеров. Структура всех полученных новых веществ была полностью подтверждена методами ИК- и ЯМР спектроскопии, в том числе с

привлечением корреляционных методик, масс-спектрометрии высокого разрешения, жидкостной хроматографии, капиллярного зонного электрофореза, метода РСА, элементного, гравиметрического и поляриметрического анализов.

Принципиальных недостатков в диссертационной работе Анны Александровны нет, можно высказать лишь несколько пожеланий и отметить перспективы дальнейшего развития диссертационной работы. Так, кроме необходимости очевидной проверки отсутствия эимеризации продуктов на разных возможных стадиях процесса, достаточно интересно получить хиральные производные небелковых аналогов аминокислот, а также содержащие и другие гидрофобные заместители (фрагменты замещенных фенилаланинов, нафтилаланины и др), в том числе с использованием на стадии синтеза и R-энантиомеров аминокислот, менее склонных к распаду под действием ферментов. Кроме того, необходимо проверить результаты алкилирования бензола циклогексендикарбоновыми кислотами при большем избытке хлористого алюминия по отношению к кислоте (до $3.5 \div 4 : 1$), которые могут привести к повышению выхода. Выводы диссертации, хотя и полностью соответствуют результатам выполненной работы, представлены слишком подробно и их можно было представить более сжато и четко.

Итак, поскольку оппонент не имеет серьезных претензий к выполненной работе, хотел бы ограничиться указанием на некоторые недостатки письменного представления материала в диссертационной работе.

1) К сожалению, в диссертации полностью отсутствуют результаты измерения удельного вращения (необходимой характеристики для вновь

полученных хиральных веществ) для всех хиральных как промежуточных, так и целевых соединений, впервые полученных диссертантом.

2) В диссертации и в автореферате имеется и достаточное количество не выправленных опечаток, часто пропущены буквы (стр. 4а и др.), отсутствует согласование (стр.67) , пропущены слова (стр.62).

3) В работе встречается неправильное отображение конфигурации соединений на схеме 21.

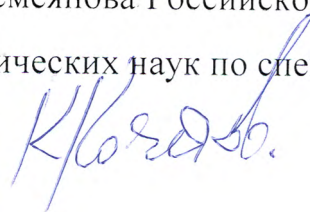
Совершенно очевидно, что данные поправки относятся к форме написания диссертационного труда, и его изложению, а не к существу полученных результатов. Сделанные выше замечания, которые можно рассматривать как пожелания оппонента критического характера, не могут в целом повлиять на общую положительную оценку представленной к защите диссертационной работы. Работа является законченным исследованием, а ее результаты и выводы не вызывают сомнений.

В итоге можно констатировать, что поставленная перед автором цель работы была полностью выполнена. Результаты данного исследования оцениваются как важный вклад в область получения хиральных полимеров. В общем, рецензируемая диссертационная работа отличается цельностью и тщательно выполненным большим экспериментальным объемом работы. Основные положения диссертации обоснованы, научная новизна работы также установлена. Автореферат и научные публикации автора отражают основное содержание диссертации.

На основании анализа представленных материалов считаю, что диссертационная работа Анны Александровны Коверда «Закономерности синтеза диастереомерно чистых производных вицинальных циклоалкандикарбоновых кислот – мономеров полиамидоимидов» представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по

специальности 02.00.03 – органическая химия, представляет собой законченное исследование, удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 в редакции постановления Правительства РФ от 30.07.2014 г. №723, установленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Коверда Анна Александровна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия – за разработку синтетических подходов к диастереомерно чистым производным 1,2-циклоаокандикарбоновых кислот в качестве мономеров термостойких хиральных полиамидоимидов.

Официальный оппонент; заведующий лабораторией гомолитических реакций элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, главный научный сотрудник, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия



Кочетков Константин Александрович

Контактные данные: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, ИНЭОС РАН. Тел.: раб. (499) 135-50-33; e-mail: const@ineos.ac.ru

3 июня 2019 г

Отзыв д.х.н. К.А.Кочеткова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



Е. Н. Гулакова