



«УТВЕРЖДАЮ»

Вр.и.о. Директора
Федерального государственного Бюджетного
учреждения науки Уфимского Института химии
Российской академии наук
Сафиуллин Рустам Лутфуллович
«06» апреля 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского Института химии Российской академии наук на диссертационную работу Рулева Юрия Александровича «Новые каталитические системы для синтеза циклических карбонатов» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рецензируемая работа Рулева Юрия Александровича посвящена разработке новых каталитических систем для синтеза циклических карбонатов из диоксида углерода и различных эпоксидов. Увеличение промышленных выбросов CO_2 в связи с ростом промышленных мощностей в мире, безусловно, требует искать пути утилизации этого продукта, поэтому актуальность работы не вызывает сомнений. Автор работы также обращает внимание, что реакция циклоприсоединения CO_2 и эпоксидов является удобной моделью для проверки активности новых каталитических систем.

Конкретной целью данной работы являлись поиск и разработка принципиально новых дешёвых и «зелёных» каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. Забегая вперед, отметим, что поставленные автором достигнуты, а задачи – выполнены.

Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 26 таблиц, 49 рисунков и 27 схем, список литературы включает 110 наименований. Работа хорошо оформлена и написана грамотным научным языком. По теме работы опубликованы три статьи в международных журналах с высоким индексом цитируемости. Кроме того, работа была представлена на трех российских и международных конференциях.

В обзоре литературы автор описывает наиболее известные на текущий момент каталитические системы. Для упрощения изложения материал был разделен на две части – с примерами использования металлокатализаторов и органокатализаторов. Литературный обзор подводит нас к выводу о необходимости разработки новых каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. Вторая глава посвящена обсуждению полученных результатов, а третья – экспериментальной части исследования.

Научная новизна рецензируемой работы заключается в следующем:

Предложены следующие новые каталитические системы синтеза циклических карбонатов из CO_2 :

1. Сверхстабильные триарилметильные карбокатионы и различные полиолы. В этом разделе было установлено, что карбокатионный центр в таких системах координируется с атомом кислорода гидроксильной группы, что приводит к увеличению ее кислотности, и, таким образом, более сильной активации субстрата за счет образования с ним водородной связи. Полученные результаты показывают возможность использования дешевых и легкодоступных сверхстабильных карбокатионов в качестве органокатализаторов.

2. Положительно заряженные стереохимически инертные комплексы кобальта. Показано, что эти комплексы являются бифункциональными однокомпонентными катализаторами. Обосновано, почему в ряду галогенид-ионов самым активным оказался иодид-ион. Также проведены исследования стабильности полученных каталитических систем и предложен механизм реакции.

3. Саленовые комплексы алюминия с четвертичными аммониевыми солями, напрямую соединёнными с саленовым фрагментом. Выявлено, что при использовании в качестве субстрата циклогексеноксида образуется соответствующий поликарбонат.

4. Разработан новый способ гетерогенизации каталитических систем путем получения ион-органических композитов, построенных на основе ионных взаимодействий между заряженными селеновыми комплексами и различными полизаряженными противоионами. Экспериментально подтверждена высокая стабильность этих каталитических систем.

По диссертационной работе можно отметить следующие замечания и незначительные опечатки:

1. В таблице 12 (Страница 64) дважды указан циклический карбонат **7h**, полученный при одинаковых условиях, но с разными выходами. Не ясно, имеет ли место опечатка или применялись другие условия реакции?

2. Хотелось бы знать предполагаемые причины полимерного, а не циклического продукта реакции при использовании циклогексеноксида в качестве субстрата при катализе селеновыми комплексами алюминия с четвертичными аммонийными группами, напрямую соединенными с ароматическим кольцом.

3. Из текста диссертации непонятно, почему при синтезе ионных композитов, содержащих комплексы алюминия, их стабильность резко падает после первого цикла, а далее остается постоянной.

Стоит отметить, что указанные выше замечания не являются существенными, не носят принципиального характера и не снижают ценность диссертационного исследования Рулева Ю.А.

Результаты работы Рулева Ю.А. рекомендованы к использованию в следующих научных организациях: химические факультеты МГУ, СПбГУ и ИГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также УфИХ РАН, РУДН, ИНЭОС РАН и ИОХ РАН.

Таким образом, по результатам оценки диссертационного исследования Рулева Ю.А. считаем, что автор успешно справился с поставленными задачами и диссертация по своему объему, научному значению соответствует п. 9 «Положения» ВАК РФ и отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Рулев Юрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании научного семинара секции органической и биорганической химии Ученого совета УФИХ РАН (протокол №3 от 06 апреля 2017 г.).

Зав.лабораторией синтеза низкомолекулярных

биорегуляторов,

д.х.н., проф.

Мифтахов Мансур Сагарьярович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Уфимский Институт химии Российской академии наук (УФИХ РАН)

450054 г. Уфа, проспект Октября, 71

тел: (347) 235-55-60

Дата: 06 апреля 2017 г.

Подпись Мифтахова М.С. заверено

Ученый секретарь УФИХ РАН

д.х.н., проф.



Валеев Фарид Абдуллович

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Уфимский Институт химии Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	УфИХ РАН
Ведомственная принадлежность	ФАНО России
Почтовый адрес организации	450054, г. Уфа, проспект Октября, 71
Веб-сайт	http://www.chem.anrb.ru/
Телефон	(347) 235-55-60

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет

1. R.N. Khusnitdinov, R.R. Gataullin. Synthesis and properties of 4-acetyl and 4-alkoxycarbonyl-3-iodohexahydrocyclopentaindoles // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2015. – V. 51. – P. 814–818.

2. Vafina, G. F., Uzbekov, A. R., Galin, F. Z., Yunusov, M. S. Synthesis of Halo-substituted Framework Derivatives of Quinopimaric Acid. // Chem. Nat. Comp. – 2014. – V. 49. - №. 6. – С. 1035-1038.

3. A.M. Gimazetdinov, V.V. Loza, L.V. Spirikhin, M.S. Miftakhov, A.Z. Al'mukhametov. Hydroxy-directed prins cyclizations. Synthesis of the bowl-type chiral tricyclic cyclopentanoids, bicyclic pyranes and furanes // Tetrahedron: Asymmetry. – 2015. – V. 26. – P. 608–612.

4. A.M. Gimazetdinov, S.S. Gataullin, V.V. Loza, M.S. Miftakhov. Synthesis of (+)-didesmethylmethylenomycin a methyl ester // Tetrahedron. – 2013. – V. 69. – P. 9540–9543.

5. A.M. Gimazetdinov, N.A. Ivanova, M.S. Miftakhov. A new approach to the synthesis of chiral blocks for cyclopentanoids // Natural Product Communications. – 2013. – V. 8. – P. 981–986.

6. I.P. Tsypysheva, S.S. Borisevich, A.N. Lobov, A.V. Kovalskaya, V.V. Shamukaev, R.L. Safiullin, S.L. Khursan. Inversion of diastereoselectivity under high pressure conditions: Diels-Alder reactions of 12-N-substituted derivatives of (-)-cytisine with N-phenylmaleimide // Tetrahedron: Asymmetry. – 2015. – V. 26. – P. 732–737.

7. L.A. Baltina, A.S. Budaev, L.R. Mikhailova, L.V. Spirikhin, N.S. Makara, F.S. Zarudii. New stereoisomeric glycyrrhetic acid derivatives and their hypoglycemic activity // Chemistry of Natural Compounds. – 2014. – V. 50. – P. 1042–1046.

Ученый секретарь УФХ РАН
д.х.н., проф



Ф.А. Валеев