

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гулова Тоира Ёровича «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

I. Соответствие работы специальности, по которой диссертационному совету дано право принимать диссертации к защите.

Диссертация Гулова Т.Ё. соответствует требованиям специальности 02.00.03 – «Органическая химия», так как в ней исследуются вопросы, связанные с реакционной способностью органических соединений, механизмами их превращений и возможностями функционализации. Представленная работа охватывает следующие пункты паспорта специальности:

1. Изучение строения и свойств органических соединений. В диссертации проведено исследование строения и свойств арилциклопропанов и их аддуктов, образующихся при меркурировании. Используемые методы, такие как ИК- и ЯМР-спектроскопия, а также другие физико-химические методы анализа, соответствуют требованиям специальности в части изучения свойств органических соединений (п. 1 паспорта специальности).

2. Изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений. Диссертация содержит исследование механизмов меркурирования арилциклопропанов, включая стереохимические аспекты реакции. Полученные результаты вносят вклад в понимание механизмов раскрытия циклопропанового кольца, а также особенностей взаимодействия арилциклопропанов с солями ртути. Это соответствует п. 2 паспорта специальности, который предусматривает изучение реакционной способности и механизмов реакций органических соединений.

3. Открытие новых реакций и разработка методов их исследования.

В диссертационной работе описаны новые подходы к функционализации аддуктов меркурирования, позволяющие синтезировать уникальные структуры, например, металлизированные гетероциклические соединения. Это исследование расширяет арсенал реакций в органической химии и методы их применения, что соответствует п. 3 паспорта специальности.

4. Промышленная органическая химия и научные основы технологии органического синтеза. Практическая значимость результатов исследования и возможность применения синтезированных соединений в различных отраслях, таких как фармацевтика и материаловедение, также соответствуют требованиям данной специальности (п. 6 паспорта специальности).

В представленной работе актуальность, гипотеза и научная новизна органично взаимосвязаны и дополняют друг друга, что свидетельствует о комплексном подходе диссертанта к исследованию. Актуальность темы обусловлена необходимостью углубленного изучения реакций меркурирования арилциклопропанов, обладающих значительным потенциалом в органическом синтезе для создания функциональных соединений с полезными свойствами.

Гипотеза исследования, заключающаяся в том, что функционализация арилциклопропанов посредством меркурирования позволит синтезировать новые гетероциклические соединения с высокой селективностью и уникальными свойствами, находит подтверждение в научных результатах работы.

Задачи исследования:

- исследование реакционной способности и механизма раскрытия циклопропанового кольца при меркурировании 1-алкил-2-арилциклопропанов;
- поиск путей практического использования меркурисольвоаддуктов, образующихся в результате реакции орто-нитрофенилциклопропанов с ацетатом ртути (II) в муравьиной кислоте, в синтезе труднодоступных полифункционализированных металлоорганических соединений;

-изучение взаимодействия донорно-акцепторных бензилциклопропанов с азотистой кислотой и выяснение возможностей использования этой реакции в синтезе замещенных изоксазолинов и изоксазолов;

-получение новых данных о возможностях образования из меркурисольвоад реакции меркурирования арилциклопропанов и использование их в органическом синтезе;

-исследование аниотропных превращений 1-(2-нитрофенил)-3-бромпропанолов и их сложных эфиров во фторсульфоновой кислоте;

-изучение использования 2-нитропропиофенонов в синтезе 1,4-бенздиазепинонов-2;

-поиск путей практического применения новых синтезированных полифункциональных производных аддуктов сольвомеркурирования орто-нитрозамещенных арилциклопропанов.

Научные результаты диссертационной работы

Научная новизна исследования заключается в открытии новых возможностей применения реакции меркурирования, в разработке инновационных методик функционализации аддуктов и в синтезе ранее неизвестных соединений. Все три аспекта – актуальность, гипотеза и научная новизна – взаимно обоснованы и обеспечивают высокую значимость и ценность выполненной работы.

Научные результаты диссертационной работы

Научная новизна исследования выражается в открытии новых возможностей применения реакции меркурирования, в разработке инновационных методика функционализации аддуктов и синтезе ранее неизвестных соединений. Все три аспекта - актуальность, гипотеза и научная новизна - взаимно обоснованы и обеспечивают высокую значимость и ценность выполненной работы.

В диссертационной работе получены значимые научные результаты, которые существенно расширяют представления о реакционной способности и функциональных возможностях арилциклопропанов.

Основные результаты включают:

1. Установление механизмов и особенностей реакции меркурирования арилциклопропанов. Впервые выявлены закономерности протекания реакции меркурирования в различных условиях. Установлено, что транс-изомеры 1,2-дизамещенных циклопропанов вступают в реакцию быстрее, чем цис-изомеры, что противоречит ранее существовавшим данным. Это открытие проливает свет на стереохимические факторы, влияющие на реакционную способность циклопропанов, и вносит вклад в теоретическое понимание механизмов реакции.

2. Разработка новых систем для сольвомеркурирования. Созданы эффективные системы, включающие ацетат и нитрат ртути в комбинации с муравьиной и уксусной кислотами, которые обеспечивают более высокую скорость реакции и повышенный выход продуктов. Эти системы позволяют синтезировать меркурисольвоаддукты из субстратов, содержащих электроноакцепторные заместители, что значительно расширяет спектр доступных для функционализации соединений.

3. Синтез новых функционально замещенных гетероциклических соединений. В ходе работы получены уникальные гетероциклические соединения, такие как 1,4-бенздиазепиноны и бензизоксазолы, с высокой стереоселективностью. Эти соединения представляют собой перспективные объекты для дальнейших исследований в области биологически активных веществ и новых материалов.

4. Изучение возможности функционализации аддуктов реакции меркурирования. Показано, что орто-замещенные арилциклопропаны способны образовывать циклические интермедиаты, пригодные для дальнейшей функционализации. Исследована возможность получения устойчивых металлизированных гетероциклических ионов и их трансформации в неметаллизированные аналоги. Эти результаты расширяют арсенал методов синтеза сложных молекул с использованием меркурирования.

5. Практическое применение полученных результатов. Разработанные методики позволяют синтезировать органические соединения, перспективные для использования в фармацевтике, агрохимии и материаловедении. Эти соединения открывают новые возможности для тонкого органического синтеза, разработки новых лекарственных препаратов и функциональных материалов.

Эти научные результаты свидетельствуют о высоком уровне проведённой работы и её значительном вкладе в развитие органической химии, в частности, в изучение реакций меркурирования и синтез функционально замещённых органических соединений.

Достоверность и обоснованность научных результатов, выводов и заключений, представленных в диссертации, обеспечиваются следующими факторами:

Использование современных методов исследования. В диссертационной работе применён комплекс современных физико-химических методов, таких как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия и другие аналитические методы, обеспечивающие точное определение структуры и состава синтезированных соединений. Эти методы позволяют достоверно установить механизмы и пути протекания реакций меркурирования, а также подтвердить корректность интерпретации полученных результатов.

Повторяемость и воспроизводимость экспериментов. Экспериментальные данные, полученные в ходе исследования, воспроизводимы и подтверждены многократным повторением экспериментов, что повышает надёжность выводов. Достигнута высокая степень согласованности результатов, подкреплённая статистической обработкой данных.

Сравнение с данными из научной литературы. Полученные результаты сопоставлены с опубликованными данными по реакциям меркурирования и функционализации циклопропанов. Это сопоставление подтверждает обоснованность выводов и позволяет выявить новизну и уникальные аспекты проведённого исследования.

Теоретическое обоснование выводов. Результаты исследования интерпретированы с учётом известных теоретических положений органической химии. Особое внимание уделено анализу влияния стереохимических и электронных факторов на реакционную способность соединений, что обеспечивает теоретическую обоснованность предложенных в работе механизмов.

Подтверждение гипотезы. В ходе исследования было получено подтверждение гипотезы о возможности получения новых функционализированных гетероциклических соединений с уникальными свойствами посредством меркурирования арилциклопропанов. Характеристики полученных соединений и выявленные механизмы реакций соответствуют ожидаемым результатам, что свидетельствует о справедливости выдвинутой гипотезы.

В целом, совокупность проведённых экспериментов, использование надёжных методов анализа и сопоставление с данными литературы свидетельствуют о высокой степени обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений, представленных в диссертационной работе.

Функционализация аддуктов реакции меркурирования и получение металлизированных гетероциклических ионов. Существенная новизна работы проявляется в использовании орто-замещенных арилциклопропанов для создания устойчивых металлизированных гетероциклических ионов, пригодных для дальнейшей функционализации и трансформации в неметаллизированные аналоги. Это открытие предоставляет новые возможности для синтеза сложных молекул и расширяет методологический арсенал органической химии.

Практическое применение синтезированных соединений. Новизна данного результата заключается в синтезе соединений с потенциальной биологической активностью и уникальными физико-химическими свойствами, открывающих перспективы их применения в фармацевтике и других областях. Разработанные методики позволяют получать соединения с ранее

недостижимыми структурными характеристиками, что определяет возможности их дальнейшего исследования и практической разработки.

В целом, каждый научный результат диссертационной работы отличается высокой степенью новизны и вносит значительный вклад в развитие органической химии, расширяя теоретические и практические возможности синтеза функционально замещённых органических соединений.

Оценка степени внутреннего единства и целенаправленности полученных результатов в контексте решения актуальной проблемы, заявленной в диссертации:

Диссертационная работа характеризуется высоким уровнем внутреннего единства и целенаправленности всех полученных результатов на решение актуальной теоретической и прикладной задачи в области органической химии. Основная цель исследования состоит в расширении возможностей реакции меркурирования для синтеза функционализированных органических соединений, представляющих интерес для дальнейшего использования в различных областях, таких как фармацевтика, материаловедение и органический синтез.

Все полученные результаты тесно взаимосвязаны и последовательно направлены на достижение поставленной цели. Исследование начинается с разработки и оптимизации реакции меркурирования арилциклопропанов, что формирует основу для последующих этапов работы. Проведённая оптимизация позволяет использовать реакцию для синтеза новых продуктов, расширяя её практическое применение и подтверждая актуальность исследования.

Более того, научная новизна каждого результата усиливает внутреннюю целенаправленность работы на достижение поставленных целей. Так, разработка новых систем для сольвомеркурирования и изучение их влияния на стереохимию и механизм реакции формируют теоретическую основу для синтеза функционально замещённых гетероциклических соединений, таких как бензизоксазолы и бенздиазепиноны. Эти новые соединения обладают

потенциальной биологической активностью, что подчёркивает прикладную направленность работы.

Каждый полученный результат, будь то синтез новых соединений или исследование возможностей их функционализации, направлен на расширение практического использования реакций меркурирования, что подчёркивает основную цель исследования. Такая направленность на решение актуальных задач органической химии придаёт работе целостность и высокую практическую значимость.

В заключение, внутреннее единство и целенаправленность полученных результатов обеспечивают решение важной научной и прикладной задачи, существенно повышая ценность работы и подтверждая её вклад в теоретическое и практическое развитие органической химии.

При всей высокой оценке работы, в диссертации имеются следующие замечания:

1. Представляется, что одним из упущений работы является отсутствие данных по исследованию меркурирования полифенилированных циклопропанов в муравьиной кислоте. Автор не приводит объяснений, касающихся данного аспекта, при этом очевидно, что использование этого растворителя в сочетании с меркурированием полифенилированных циклопропанов могло бы привести к новым интересным и значимым результатам.
2. Считаем, что в работе использован недостаточно широкий набор солей ртути, чтобы делать однозначные выводы о влиянии природы аниона соли ртути на процесс сольвомеркурирования.
3. В диссертации не рассмотрена возможность применения обнаруженной автором перегруппировки к простым эфирам 1-(2'-нитрофенил)-3-хлормеркурпропанолов. В частности, не выяснено, ограничивается ли данная реакция только эфирами карбоновых кислот или же распространяется и на другие простые эфиры.
4. Следует отметить, что выход соединения 115 с трет-бутиловым заместителем среди аналогичных производных относительно невысок (61%),

однако автор не приводит объяснений данного факта. Кроме того, в работе отсутствуют сведения о составе побочных продуктов, образующихся в данной реакции.

5. Представляется, что выводы, представленные в работе, излишне объёмны.

6. Было бы целесообразно включить результаты масс-спектрометрии для ряда вновь синтезированных соединений.

7. В автореферате (с. 12, 17, 28) и диссертации (с. 19, 38, 59, 96, 128) встречаются стилистически неудачные предложения.

Указанные замечания призваны способствовать улучшению структурированности и повышению научной значимости диссертационной работы, а также сделать ее более доступной для широкого круга исследователей.

Несмотря на высказанные замечания, диссертация Гулова Тоира Ёровича на тему «Меркурирование арилциклопропанов и возможности функционализации аддуктов реакции: методы получения и их превращения во фторсульфоновой кислоте», по содержанию, глубине анализа, решению поставленных задач и обоснованности выводов представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу. Основные положения и результаты диссертации отражены в научных публикациях автора. Диссертация в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Гулов Тоир Ёрович, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Доктор химических наук,

профессор

Тел: 919410241, karimov.mb@bk.ru

Подпись Каримзода М.Б. заверяю

Начальник УК и специальных работ



Каримзода М.Б.

Тавкиев Э.Ш.
22.04.2025