

Председателю диссертационного совета
Д 002.198.02 при УФИЦ РАН
д.х.н., проф., академику РАН Юнусову М.С.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета Д.002.198.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на
соискание ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного
бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского
центра Российской академии наук**

от 2 июля 2019 года по ознакомлению с диссертационной работой
Назарова Ивана Сергеевича, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия

Председатель комиссии – д.х.н., проф. Валеев Фарид Абдуллович

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Куковинец Ольга Сергеевна

д.х.н., проф. Ахметова Внира Рахимовна

Комиссия диссертационного совета Д.002.198.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Назарова Ивана Сергеевича на тему «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озonoлиза алкенов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Актуальность создания доступных методов получения *N*-функционализированных соединений обусловлена, прежде всего, их высокой биологической активностью и возможностью использования, как в медицине, так и в органической и аналитической химии. Разнообразны аспекты применения соединений с гидразонной группировкой: в

синтезах различных классов органических соединений, особенно азотсодержащих гетероциклов (пиразолов, индолов, пиранохинолинов); для выделения и идентификации карбонильных соединений; некоторые из них являются аналитическими реагентами на катионы металлов. Ценным свойством соединений гидразонного ряда является их высокая физиологическая активность – среди них найдены гербициды, инсектициды, нематоциды, фунгициды, ратициды и регуляторы роста растений. Им принадлежит выдающаяся роль в химиотерапии туберкулеза. Традиционным способом получения соединений с $C=N$ связями (замещенных гидразонов, карбазонов или оксимов) является конденсация карбонильных соединений (альдегидов либо кетонов) с соответствующим гидразином либо гидроксиламином. Для получения карбонильных соединений применяют различные окислительные методы, часто с использованием дорогостоящих и токсичных реагентов. Одним из эффективных и экологичных окислительных методов, широко применяемых как в промышленности, так и в органическом синтезе, является озонолитическое расщепление. Реакция озонлиза и последующие превращения образующихся пероксидных соединений достаточно хорошо изучены, а такие восстановители как Me_2S , PPh_3 , $NaBH_4$ стали традиционными и наиболее активно применяются в превращениях алкеновых субстратов в карбонильные соединения и спирты. Однако актуальным является применение *N*-содержащих соединений, как непосредственно при озонировании, так и в последующих трансформациях образующихся пероксидов, а также исследования по применению озона для прямого превращения алкенов в $C=N$ -содержащие соединения без выделения промежуточных карбонильных соединений.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Назарова И.С. состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении синтетических экспериментов, разработке методик, выделении и подготовке полученных соединений к физико-химическим методам анализа и испытаниям; обработке и обсуждении полученных данных; представлении результатов работы на конференциях; подготовке материалов к публикации в научных журналах. Все данные и результаты, представленные в диссертации, принадлежат автору и получены им лично.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Результаты, полученные в диссертационной работе, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости и получены с использованием современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Высокая

достоверность результатов работы не вызывает сомнений и подтверждается данными, полученными с применением современных методов идентификации: ^1H -, ^{13}C - ЯМР, ИК-спектроскопии, в том числе с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMBC, ^1H - ^{13}C HSQC), масс-спектрометрии.

4. Научная новизна и практическая значимость

В работе впервые предложен однореакторный озонолитический способ превращения терминальных алкеновых субстратов в соответствующие нор-аналоговые тозилгидразоны с использованием тозилгидразида на стадии восстановления промежуточно образующихся в спиртовых растворителях пероксидов. Установлено, что при обработке продуктов озонлиза тризамещенных алкенов тозилгидразидом в зависимости от природы циклоолефина и растворителя возможно образование α,ω -дитозилгидразонов либо соответствующих α,ω -тозилгидразонкислот; разработан метод превращения Δ^3 -карена, $(-)$ - α -пинена и (S) -лимонена в соответствующие α,ω -дитозилгидразоны с использованием тозилгидразида на стадии восстановления образующихся пероксидных продуктов в метаноле. Разработаны препаративные однореакторные методы превращения алкенов в соответствующие моно- и диоксимы или фенилгидразоны, базирующиеся на последовательных реакциях озонлиза и восстановления промежуточно образующихся пероксидных продуктов смесями (1:2) гидрохлорида гидроксиламиналибо солянокислого фенилгидразина с ацетатом натрия.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Материалы диссертации полностью отражены в 26 публикациях, в том числе в 11 статьях в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ. Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные **пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней**, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Ишмуратов, Г.Ю. Превращения пероксидных продуктов озонлиза олеиновой кислоты при действии гидрохлоридов гидроксилamina и семикарбазида. / Г.Ю. Ишмуратов, М.П. Яковлева, Л.П. Боцман, Ю.В. Легостаева, **И.С. Назаров**, Д.В. Байдимиров. // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 632-636.

2. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза циклооктена под действием гидрохлоридов гидроксилamina и семикарбазида. / Ю.В. Легостаева, Л.П. Бoцман, **И.С. Назаров**, Г.Р. Талипова, А.В. Баннова, Г.Г. Козлова, Г.Ю. Ишмуратов. // Вестник Башкирского университета. – 2015. – № 1. – С. 43-49.
3. Легостаева, Ю.В. Однореакторный озonoлитический синтез ациклических α,ω -бифункциональных соединений из метилового эфира 10-ундеценовой кислоты и 10-ундецен-1-ола. / Ю.В. Легостаева, Л.П. Бoцман, **И.С. Назаров**, М.П. Яковлева, Л.Р. Гарифуллина, Р.М. Халиков, Г.Ю. Ишмуратов. // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 106-111.
4. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза (–)- α -пинена при действии солянокислого и сернокислого гидразинов. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, А.А. Кравченко, Г.Ю. Ишмуратов. // Химия природных соединений – 2016. – № 6. – С. 877-879.
5. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза Δ^3 -карена и (–)- α -пинена при действии сернокислого гидразина в изопропанолe. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, Г.Ю. Ишмуратов. Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.45. – №2. – С.63-65.
6. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза Δ^3 -карена и (–)- α -пинена при действии тозилгидразида в изопропанолe. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, А.А. Кравченко, З.З. Ильясова, Г.Ю. Ишмуратов. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т.47. – №9. – С.14-16.
7. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза терминальных олефинов при действии тозилгидразида. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, А.А. Кравченко, Л.В. Кравченко, Г.Ю. Ишмуратов. // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – Вып. 11. – С. 1712-1714.
8. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза Δ^3 -карена, (–)- α -пинена и (S)-лимонена при действии тозилгидразида. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, А.А. Кравченко, Н.М. Ишмуратова, Г.Ю. Ишмуратов // Химия природных соединений. – 2017. – №5. – С.758-761.
9. Легостаева, Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озonoлиза линейных терминальных алкенов под действием гидроксилamina. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, Э.Р. Нуриева, М. А. Колотова, Г.Ю. Ишмуратов. // Бутлеровские сообщения. – 2017. – т 52. – № 11. – С. 18-21.

10. Легостаева, Ю.В. Однореакторный синтез фенилгидразонов из алкенов. / Ю.В. Легостаева, Л.Р. Гарифуллина, **И.С. Назаров**, Г.Ю. Ишмуратов // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 56-59.
11. Мясоедова Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озонирования алкенов (обзор) / Ю.В. Мясоедова **И.С. Назаров** Г.Ю. Ишмуратов // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – Вып. 1. – С. 67-99.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует отрасли науки «химические науки» и паспорту научной специальности 02.00.03 – «Органическая химия», а именно пунктам:

- 1 – выделение и очистка новых соединений;
- 3 – развитие рациональных путей синтеза сложных молекул;
- 7 – выявление закономерностей типа «структура – свойство».

7. Ценность научных работ соискателя.

Ценность представленной диссертации не вызывает сомнений и заключается в том, что разработана общая схема получения C=N- содержащих соединений из олефинов, представляющая собой однореакторную последовательность превращений: окисление алкена озоном → восстановление до карбонильного соединения производным гидразина/гидроксиламина → конденсация карбонильного соединения с избытком производного гидразина/гидроксиламина → выделение целевого гидразона/оксима, исключая стадию получения и выделения карбонильного соединения.

Исходя из олеиновой кислоты и производных 10-ундеценовой кислоты (ее метилового эфира и 10-ундеценола) разработаны препаративные синтезы ряда ациклических α,ω -бифункциональных соединений, находящих широкое применение в медицине, парфюмерии и косметологии, технике и химической промышленности и являющихся ценными блок-синтонами в направленном органическом синтезе, в том числе и низкомолекулярных биорегуляторов насекомых.

8. Научная зрелость соискателя

Назаров Иван Сергеевич в ходе выполнения диссертационной работы проявил себя высококвалифицированным специалистом, способным самостоятельно ставить задачи исследования и эффективно их решать, владеющим обширными знаниями в области химии, свободно ориентирующимся в специализированной отечественной и зарубежной литературе, имеющим многолетний опыт организации и проведения научных

исследований. Назаров И.С. является зрелым, компетентным специалистом, владеющим необходимыми навыками практической и научной деятельности, по своей квалификации заслуживающим степени кандидата химических наук.

9. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, **установленных пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 75.60 % (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертационная работа **Назарова Ивана Сергеевича** «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озонолиза алкенов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет Д 002.198.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация **Назарова Ивана Сергеевича** «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озонолиза алкенов» может быть принята диссертационным советом Д 002.198.02 к защите по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Чукичеву Ирину Юрьевну – доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника лаборатории органического синтеза и химии природных соединений

Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный
исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской
академии наук» (Институт химии Коми НЦ УрО РАН); 167000, Республика Коми,
Сыктывкар, Первомайская, 48; факс: .:+7 (8212) 21-84-77, тел:+7 (8212) 21-99-47; e-mail
организации: info@chemi.komisc.ru, e-mail: chukichevaiy@mail.ru; сайт:
https://chemi.komisc.ru; врио директора Института химии Коми НЦ УрО РАН: д.х.н.
Рубцова Светлана Альбертовна

Ларионова Владимира Анатольевича – кандидата химических наук, старшего
научного сотрудника лаборатории асимметрического катализа Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических
соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН); 119991, ГСП-
1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28; тел: +7 (499) 135-92-02, факс: +7 (499) 135-50-85;
e-mail организации: larina@ineos.ac.ru, e-mail: ka4ok.88@mail.ru; сайт: https://ineos.ac.ru;
директор ИНЭОС РАН: д.х.н. Трифонов Александр Анатольевич

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт
органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
(НИОХ СО РАН); 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9; тел.:
+7(383)330-88-50, факс: +7(3836)330-97-52; e-mail: benzol@nioch.nsc.ru, сайт:
web.nioch.nsc.ru; директор НИОХ СО РАН: д.ф.-м.-н., проф. Багрянская Елена
Григорьевна.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., проф., Валеев Ф.А.

Члены комиссии

д.х.н., проф.. Ахметова В.Р.

д.х.н., проф., Куковинец О.С.

2 июля 2019 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Назарова Ивана Сергеевича, выполненной на тему: «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озonoлиза алкенов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Экспертная комиссия в составе д.х.н., проф. Валеева Ф.А., д.х.н., проф. Ахметовой В.Р., д.х.н., проф., Куковинец О.С. рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 24,36 % текстовых совпадений. Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них.

Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количество оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 24,36 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Назарова Ивана Сергеевича, выполненная на тему: «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озonoлиза алкенов», представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации Назарова Ивана Сергеевича «Производные гидразина и гидроксилamina в превращениях пероксидных продуктов озonoлиза алкенов», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 3, 6, 10, 14 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

2. Источник № 1, 4, 5, 9 – ссылки на публикации автора диссертации.

3. Источники № 2, 7, 8, 11-20 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленными по ГОСТ.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., проф. Валеев Ф.А.

члены комиссии:

д.х.н., проф. Ахметова В.Р.

д.х.н., проф., Куковинец О.С.

Председатель диссертационного совета Д 002.198.02,

д.х.н., проф., академик РАН Юнусов М.С.



Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.198.02,

д.х.н. Фризен А.К.

2 июля 2019 г.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117

Проверяющий: (dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <https://users.antiplagiat.ru>

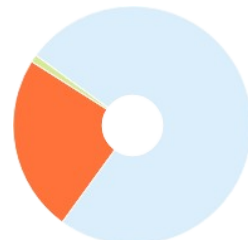
ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 2
 Начало загрузки: 07.06.2019 12:59:16
 Длительность загрузки: 00:00:13
 Имя исходного файла:
 2019_4_NazarovI_S_disser
 Размер текста: 1312 кБ
 Символов в тексте: 192711
 Слов в тексте: 25007
 Число предложений: 2989

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
 Начало проверки: 07.06.2019 12:59:30
 Длительность проверки: 00:00:05
 Комментарии: не указано
 Модуль поиска: Модуль поиска Интернет, Цитирование

ЗАИМСТВОВАНИЯ 24,36% ЦИТИРОВАНИЯ 0,04% ОРИГИНАЛЬНОСТЬ 75,6%



Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
 Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.
 Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
 Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.
 Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.
 Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
 Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска
[01]	12,58%	Get PDF in Russian	http://bulletin-bsu.com	08 Сен 2016	Модуль поиска Интернет
[02]	1,03%	Get PDF in Russian	http://bulletin-bsu.com	08 Сен 2016	Модуль поиска Интернет
[03]	2,46%	View (4/5)	http://w3.chem.anrb.ru	21 Окт 2014	Модуль поиска Интернет
[04]	0,39%	не указано	http://butlerov.com	08 Окт 2016	Модуль поиска Интернет
[05]	0,69%	BCJ-2-2018.pdf (1/2)	http://bcj.rusoil.net	20 Окт 2018	Модуль поиска Интернет
[06]	0,94%	Превращения пероксидных продуктов озонлиза 3-карена, -пинена, (S)-лимонена ...	http://dslib.net	02 Июл 2016	Модуль поиска Интернет
[07]	1,38%	Превращения пероксидных продуктов озонлиза Δ3-карена, α-пинена, (S)-лимонен..	http://fizmathim.com	29 Авг 2016	Модуль поиска Интернет
[08]	0,59%	не указано	http://w3.chem.anrb.ru	21 Окт 2014	Модуль поиска Интернет
[09]	0,7%	Тезисы 2016	http://matem.anrb.ru	11 Дек 2016	Модуль поиска Интернет
[10]	0,65%	http://butlerov.com/files/reports/2016/vol47/9/14/16-47-9-14-.pdf	http://butlerov.com	15 Янв 2017	Модуль поиска Интернет
[11]	0,39%	Автореферат	http://rusoil.net	30 Июл 2018	Модуль поиска Интернет
[12]	0,64%	View (2/2)	http://w3.chem.anrb.ru	21 Окт 2014	Модуль поиска Интернет
[13]	0,24%	Диссертация	http://rusoil.net	22 Фев 2018	Модуль поиска Интернет
[14]	0,55%	Скачать	https://ipc-ras.ru	12 Дек 2017	Модуль поиска Интернет
[15]	0,25%	тексты	http://book.uraic.ru	25 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет
[16]	0,22%	Диссертация (PDF, 8.93 MB)	http://isuct.ru	25 Сен 2017	Модуль поиска Интернет
[17]	0,26%	(Russian Abstract)	https://butlerov.com	11 Фев 2018	Модуль поиска Интернет
[18]	0,28%	Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны - Studmed.ru	http://studmed.ru	02 Янв 2013	Модуль поиска Интернет
[19]	0,11%	http://www.enzyme.chem.msu.ru/eduproc/manuals/books/add/OrgHimReuKurBut200...	http://enzyme.chem.msu.ru	14 Сен 2018	Модуль поиска Интернет
[20]	0%	http://old.rusoil.net/pages/34494/sbornik_02.pdf	http://old.rusoil.net	14 Сен 2018	Модуль поиска Интернет

