ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.198.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 сентября 2019 г. № 12

О присуждении Назарову Ивану Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Производные гидразина и гидроксиламина в превращениях пероксидных продуктов озонолиза алкенов» в виде рукописи по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 3 июля 2019 г. (протокол заседания № 10) диссертационным советом Д 002.198.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (450054, г. Уфа, проспект Октября, 71; диссертационный совет создан в соответствии с приказом № 370/нк от 20 декабря 2018 года).

Соискатель – Назаров Иван Сергеевич, 1988 года рождения, в 2011 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Бирская государственная социально-педагогическая академия». С 2011 по 2015 г. обучался в очной аспирантуре Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, где освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по

направлению подготовки 04.06.01 Химические науки по научной специальности 02.00.03 – органическая химия (справка об обучении № 116/652.3 и удостоверение № 117/652.3 от 15.05.2019 г.).

С 2012 г. по 2017 г. работал младшим научным сотрудником в лаборатории биорегуляторов насекомых, а с марта 2017 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории физико-химических методов анализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в лаборатории биорегуляторов насекомых Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Ишмуратов Гумер Юсупович, заведующий лабораторией биорегуляторов насекомых Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Чукичева Ирина Юрьевна – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник 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»;

Ларионов Владимир Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Шульц Эльвирой Эдуардовной, доктором химических наук, профессором, заведующей лабораторией медицинской химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук и утвержденном директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук доктором физико-математических наук, профессором Багрянской Еленой Григорьевной, указала, что диссертационная работа Назарова И.С. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по созданию однореакторных методов прямого озонолитического превращения алкенов различного строения в соответствующие практически ценные дикислоты, кетокислоты, а также азотосодержащие соединения (нитрилы, гидразоны, кетоксимы, альдоксимы и диоксимы). В заключении отмечается, что работа Назарова И.С. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Назаров Иван Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Отзыв на диссертацию Назарова И.С. обсужден на заседании отдела медицинской химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, протокол № 6 от 4 сентября 2019 г.

Соискатель имеет 32 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 26 работ, из них 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК (индексируемых в Scopus и Web of Science). Результаты работы представлены на 15 Всероссийских с международным участием и Всероссийских конференциях.

В публикациях полностью освещены все основные аспекты диссертационного исследования: представлены результаты анализа данных, полученных при проведении экспериментальных исследований. Все результаты, представленные на защиту, опубликованы в виде статей в рецензируемых научных журналах и тезисов докладов в сборниках научных конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Ишмуратов, Г.Ю. Превращения пероксидных продуктов озонолиза олеиновой кислоты при действии гидрохлоридов гидроксиламина 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 озонолиза 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.
3. 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.

4. Мясоедова Ю.В. Превращения пероксидных продуктов озонолизаалкенов (обзор) / Ю.В. Мясоедова, **И.С. Назаров,** Г.Ю. Ишмуратов // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – Вып. 1 – С. 67-99.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. **Макаева Флюра Зайнутдиновича,** доктора хабилитата химических наук, заведующего лабораторией органического синтеза и биофармацевтики Института химии Академии наук Молдовы. В отзыве содержатся следующие вопросы и замечания:

– На схемах 1,2,3,5 суммарный выход продуктов выше 100 %.

– На стр. 12 при обсуждении продуктов реакции, отмечено что «…Диэфир **23**…», тогда как на схеме 13 он отсутствует.

– Кроме того, по тексту «… озонолиз циклооктена **34**», тогда как в схеме циклооктен фигурирует под номером **33**.

– Ряд погрешностей и неудачных выражений: на стр. 9, отмечено, что выхода подтверждены данными ЯМР-спектроскопии; при указании времени реакции на стр. 15 «…1ч3 недели…», стр. 20 «…2ч3.5 экв…».

2. **Зайнуллина Радика Анваровича**, д.х.н., проф., профессора кафедры специальной химической технологии Института экономики и сервиса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет». Автореферат написан грамотно, по содержанию и оформлению замечаний практически нет. Есть некоторые описки, не снижающие общего уровня работы:

1. В разделе 2 циклооктен имеет нумерацию **33** и **34**.

2. Не приведена формула кислоты **35**.

3. **Салахутдинова Наримана Фаритовича,** д.х.н., проф., заведующего лабораторией фармакологически активных веществ, заведующего отделом медицинской химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук. Отзыв содержит следующие замечания:

1. На стр. 6 и далее следовало бы подробнее раскрыть, что подразумевается «под высокой эффективностью» производных гидразина и гидроксиламина как восстановителей в реакции озонолиза. Из-за низкого содержания продуктов восстановления следовало бы провести сравнение полученных результатов с результатами для стандартного восстановителя и использовать различные количества производных гидразина и гидроксиламина, а не только их заведомый избыток по отношению к субстрату. Формально можно полагать, что азот гидроксиламина изменяет свою степень с –1 до –3 в образующемся нитриле и выступает в роли окислителя.

2. В разделе 2 присутствует двойная нумерация циклооктена, не приведена формула кислоты **35**, при полном отсутствии экспериментальных данных по α-пинену и 3-карену проводится сравнение их реакционной способности.

4. **Катаева Владимира Евгеньевича**, д.х.н., проф., главного научного сотрудника лаборатории фосфорсодержащих аналогов природных соединений Института органической и физической химии им А.Е.Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанского научного центра Российской академии наук». Отзыв замечаний не содержит.

5. **Талипова Рифката Фаатовича,** д.х.н., проф., заведующего кафедрой органической и биоорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет». Отзыв замечаний не содержит.

6. **Никитиной Лилии Евгеньевны,** д.х.н., проф., заведующей кафедрой общей и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации. Принципиальных замечаний по содержанию и оформлению автореферата диссертации нет, а имеющиеся носят частный характер: опечатки, повторы и орфографические ошибки (например, на стр. 12 нет формулы соединения **35**).

7. **Чернышенко Юлии Николаевны,** к.х.н., доцента кафедры технологии мясных, молочных продуктов и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный аграрный университет». Отзыв содержит следующие замечания:

1. Не совсем корректны схемы 1, 2 и 3 с точки зрения указанных выходов продуктов реакций – их сумма значительно превышает 100%.

2. При описании применения полученных соединений **32** и **23** в разделе 1.2, возможно, нужно было поменять их местами, так как иначе возникает вопрос об отсутствии в схеме 13 диэфира **23**.

В отзывах отмечается высокий уровень работы, а также соответствие требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и что ее автор, Назаров Иван Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, доцент по специальности 02.00.03 – органическая химия Чукичева Ирина Юрьевна, главный научный сотрудник 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» является крупным специалистом в области органического синтеза и химии природных соединений, о чем свидетельствуют ее научные труды.

Кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия Ларионов Владимир Анатольевич, старший научный сотрудник лаборатории асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, является квалифицированным специалистом в области окислительных процессов.

Выбор ведущей организации, обусловлен тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук проводят научные исследования по основным научным направлениям, соответствующим теме диссертационного исследования. Результаты работ данного коллектива широко известны как в российских, так и международных научных кругах.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

разработана стратегия получения соединений с C=N группой, 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, исключающая стадию получения и выделения карбонильного соединения, что имеет важное значение в синтетической и органической химии. Расширен ассортимент и выявлены особенности субстратов и азотсодержащих органических восстанавливающих реагентов – производных гидразина и гидроксиламина – в озонолитических превращениях алкенов;

изучены превращения пероксидных продуктов озонолиза линейных и циклических алкенов под действием гидроксиламина, генерированного *in situ* из $NH_2OH{\cdot}HCl$ под действием ацетата натрия. Показано, что при его действии на пероксидные продукты озонолиза преимущественно происходит их восстановление до альдегидов/кетонов, выделяемых, в зависимости от природы субстрата, в виде кето- и альдоксимов либо ацеталей;

предложен однореакторный озонолитический метод получения моно- и дифенилгидразонов из алкенов, основанный на озонолизе в метаноле и последующей обработке образующихся пероксидных продуктов смесью (1:2) солянокислого фенилгидразина с ацетатом натрия;

впервые выявлена эффективность тозилгидразида как восстановителя пероксидных продуктов озонолиза в MeOH (MeOH-*ц*-C_6H_{12}), Pr^iOH и системе

$AcOH-CH_2Cl_2$. Разработан однореакторный озонолитический метод превращения терминальных алкенов в нор-аналоговые тозилгидразоны, тризамещенных циклоолефинов в α,ω-дитозилгидразоны с использованием тозилгидразида на стадии восстановления пероксидных продуктов в метаноле или изопропаноле. Показано, что при применении в качестве растворителя смеси $AcOH-CH_2Cl_2$, в зависимости от строения алкена, образуются тозилгидразоны либо соответствующе кислоты;

показано, что гидрохлориды гидроксиламина и семикарбазида эффективно и хемоселективно восстанавливают пероксидные продукты озонолиза олеиновой кислоты и производных ундециленовой кислоты (ее метилового эфира и 10-ундецен-1-ола) в протонных (MeOH, Pr^iOH, $AcOH-CH_2Cl_2$) и апротонных (ТГФ) растворителях, что легло в основу препаративных однореакторных синтезов практически важных ациклических α,ω-бифункциональных соединений.

Теоретическая значимость исследований состоит в том, что:

разработана общая схема получения гидразонов, оксимов 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, исключающая стадию получения и выделения карбонильного соединения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

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.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальная работа выполнена на высоком методическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования структур. Строение всех полученных веществ доказано методами ^{1}H-, ^{13}C- ЯМР-спектроскопии, в том числе с привлечением двумерных гомо- и гетероядерных экспериментов (^{1}H–^{1}H COSY, ^{1}H–^{1}H NOESY, ^{1}H–^{13}C HMBC, ^{1}H–^{13}C HSQC), ИК- и масс-спектрометрии. Для всех новых индивидуальных соединений определен угол оптического вращения и проведен элементный анализ;

теория построена на известных данных и фактах, согласующихся с ранее опубликованными материалами по теме диссертации.

Личный вклад соискателя 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.

На заседании 25 сентября 2019 г. диссертационный совет пришел к выводу, что совокупность защищаемых положений позволяет заключить, что диссертация Назарова Ивана Сергеевича «Производные гидразина и гидроксиламина в превращениях пероксидных продуктов озонолиза алкенов» имеет важное научное и практическое значение для решения ряда фундаментальных проблем синтетической химии. Рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, содержащимся в пунктах 9-11, 13-14 «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, и отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования.

На заседании 25 сентября 2019 г. (протокол № 12) диссертационный совет принял решение присудить Назарову Ивану Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки).

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 9 докторов наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 22, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета
Д 002.198.02, д.х.н., проф., академик РАН

_____/Юнусов Марат Сабирович

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 002.198.02, д.х.н.

_____/Фризен Анна Константиновна

25 сентября 2019 г.