

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 « 16 » декабря 2019 года по ознакомлению с диссертационной работой
Яубасарова Нияза Раисовича, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – «Органическая химия»

Председатель комиссии – д.х.н., проф. Докичев Владимир Анатольевич

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Ишмуратов Гумер Юсупович

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

Комиссия диссертационного совета Д.002.198.02, ознакомившись с диссертационной работой инженера-технолога ООО «Нефтетранссервис» Яубасарова Нияза Раисовича на тему «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Реакция карбеноидов металлов с олефиновыми соединениями является одним из наиболее известных и широко используемых подходов к построению циклопропановых систем. Наиболее часто используемыми являются карбеноиды цинка на основе которых были созданы такие известные реагенты циклопропанирования, как реагент Симмонса-Смита, Фурукава, Виттига, Ши, Чаретте. Недавно в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук под руководством

чл.-корр. РАН Джемилаева У.М. была продемонстрирована крайняя эффективность карбеноидов алюминия для циклопропанирования стерически-затрудненных и азотсодержащих олефинов по сравнению с традиционно используемыми реагентами циклопропанирования на основе CH_2N_2 и карбеноидов цинка. Это обстоятельство определяет перспективность использования карбеноидов алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений. Однако относительная дороговизна CH_2I_2 , используемого при генерации карбеноида алюминия с помощью триалкилаланов, в значительной степени приуменьшает практическое значение разработанных методов получения труднодоступных циклопропановых соединений. С другой стороны известно, что карбеноиды алюминия можно получать также реакцией органических галогенидов алюминия с раствором диазометана. С практической точки зрения диазометановый способ более предпочтителен. В то время как реакционная активность карбеноида алюминия, полученного из диодметана, была изучена с привлечением широкого круга ненасыщенных субстратов, для алюминийорганического реагента на основе диазометана такие исследования практически отсутствуют. В зависимости от способа генерации карбеноидов алюминия и используемого растворителя, состав реакционной смеси и реакционная способность карбеноидов алюминия может сильно различаться. В связи с актуальностью задачи по разработке рациональных методов синтеза полициклопропановых углеводородов и функционально замещенных циклопропанов, запланированные исследования по изучению влияния способа генерации карбеноидов алюминия на их реакционную способность являются актуальными и важными.

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

Личный вклад Яубасарова Н.Р. 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

Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакций и исходных веществ одномерной (^1H и ^{13}C), гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии ЯМР, масс-спектрологии, ИК-спектроскопии, РСА анализа. Достоверность результатов обеспечена

воспроизводимостью и самосогласованностью полученных результатов экспериментальных исследований, применением стандартной измерительной аппаратуры и приемов обработки данных.

4. Научная новизна и практическая значимость

Разработанные в рамках данной работы эффективные методы синтеза циклопропановых соединений из функционально замещенных и полиненасыщенных олефинов с использованием карбеноидов алюминия основаны на реакциях, впервые осуществленных и реализованных в лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Впервые осуществлено циклопропанирование пространственно затрудненных олефинов, замещенных аллиловых спиртов и винилсилиловых эфиров с помощью diazometane в присутствии органических галогенидов алюминия без использования катализаторов на основе переходных металлов. Впервые разработан эффективный метод циклопропанирования спиро[2.4]гепта-4,6-диена, 6-моно- и 6,6-дизамещенных фульвенов с помощью карбеноидов алюминия, генерируемых из диодметана или diazometane, позволяющий получать полициклопропаны с высоким выходом. Впервые разработан метод получения замещенных циклопропаносодержащих соединений алюминия реакцией 1-алкенилалюминиев с карбеноидами алюминия. Впервые описана циклопропил-аллильная перегруппировка неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия, а также каскадная аллильная и 2-циклопропилэтильная перегруппировка алюминийорганических соединений. Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке новых эффективных методов синтеза ранее труднодоступных циклопропановых и полициклопропановых соединений. Разработанные методы и подходы к синтезу циклопропановых и полициклопропановых соединений перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения замещенных циклопропанов и полициклопропанов, биологически активных соединений и новых материалов.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Материалы диссертации полностью отражены в 9 публикациях, в том числе 3 статьях в рецензируемых изданиях из Перечня ВАК РФ. Получен 1 патент 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. Ramazanov I.R. Allyl and 2-Cyclopropylethyl Rearrangements in the Reaction of 1-Alkenylaluminums with Diiodomethane/Triethylaluminum Reagent / I.R. Ramazanov, A.V.

Yaroslavova, N.R. Yaubasarov, U.M. Dzhemilev // Synlett. – 2018. – V.29. – No.05. – P.627-629.

2. Рамазанов И.Р. Карбеноиды алюминия в циклопропанировании фульвенов / И.Р. Рамазанов, А.В. Ярославова, Н.Р. Яубасаров.// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2018. – №3. – С. 479-484.

3. Ramazanov I.R. Unusual rearrangement in the reaction of cyclopropanated cyclopentadienes with $\text{Et}_3\text{Al}/\text{CH}_2\text{I}_2$ in CH_2Cl_2 / I.R. Ramazanov, A.V. Yaroslavova, N.R. Yaubasarov, U.M. Dzhemilev.// Synthetic Communications. - 2018. – V. 48. – No. 19. – P. 2539-2544

6. Специальность и отрасль науки, которым соответствует диссертация

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

- 1 – выделение и очистка новых соединений;
- 2 – открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования;
- 3 – развитие рациональных путей синтеза сложных молекул;
- 10 – исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

7. Ценность научных работ соискателя.

Описаны впервые наблюдаемые перегруппировки в ряду циклопропановых соединений: а) циклопропил-аллильной перегруппировки неактивированных циклопропанов под действием солей алюминия; б) каскадной аллильной и 2-циклопропилэтильной перегруппировки ненасыщенных алюминийорганических соединений. Разработаны новые эффективные методы синтеза ранее труднодоступных циклопропановых и полициклопропановых соединений. Разработанные в научно-квалификационной работе методы и подходы к синтезу циклопропановых и полициклопропановых соединений перспективны не только в лабораторной практике, но и для создания на их основе современных химических технологий получения замещенных циклопропанов и полициклопропанов, биологически активных соединений и новых материалов.

8. Научная зрелость соискателя

Яубасаров Нияз Раисович 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. Яубасаров Н.Р. 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, и 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 82,08 % (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация **Яубасарова Нияза Раисовича** «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», 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, и отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования. Текст диссертации, представленный в диссертационный совет Д 002.198.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация **Яубасарова Нияза Раисовича** «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений» может быть принята диссертационным советом Д 002.198.02 к защите по научной специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Волчо Константина Петровича – доктора химических наук, профессора РАН, главного научного сотрудника лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской

академии наук (НИОХ СО РАН), 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д.9; факс: +7 (383) 330-97-52, тел: +7 (383) 330-88-50, e-mail организации: benzol@nioch.nsc.ru, e-mail: volcho@nioch.nsc.ru, сайт: <http://web.nioch.nsc.ru/>; директор НИОХ СО РАН – д.ф.-м.н., проф. Елена Григорьевна Багрянская.

Раскильдину Гульнару Зинуровну – кандидата химических наук, доцента кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»), 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1; факс: +7 (347) 243-14-19, тел: +7 (347) 242-03-70, e-mail: info@rusoil.net, e-mail: graskildina444@mail.ru, сайт: <http://rusoil.net/>; ректор ФГБОУ ВО «УГНТУ» – д.ф.-м.н., проф. Рамиль Назифович Бахтизин.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, тел.: +7 (499) 137-29-44, факс: +7 (499) 135-53-28, e-mail: secretary@ioc.ac.ru, сайт: <http://zioc.ru/>; директор ИОХ РАН – академик РАН Михаил Петрович Егоров.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., проф., Докичев В.А.

Члены комиссии

д.х.н., проф., Ишмуратов Г.Ю.

д.х.н., проф., Куковинец О.С.




«16» декабря 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 Яубасарова Нияза Раисовича, выполненной на тему: «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Экспертная комиссия в составе д.х.н., проф. Докичева В.А., д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю., 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 17,81 % 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 17,81 % допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Яубасарова Нияза Раисовича, выполненная на тему: «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», 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 Яубасарова Нияза Раисовича «Карбеноиды алюминия в синтезе циклопропановых и полициклопропановых соединений», 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 № 1-4, 6, 13, 14, 16 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.
2. Источники № 7, 8, 10, 15 – ссылки на публикации автора диссертации.
3. Источники № 5, 9, 11, 12, 19 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленными по ГОСТ.

Председатель экспертной комиссии:

д.х.н., проф. Докичев В.А.

члены комиссии:

д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю.

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.

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117
Проверяющий: dissovetioh@anrb.ru / ID: 6855117

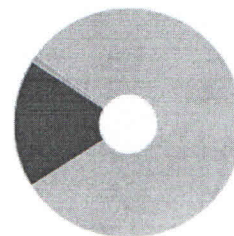
Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <https://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 8
Начало загрузки: 11.12.2019 14:01:16
Длительность загрузки: 00:00:23
Имя исходного файла:
2019_7_YaubasagovNR_disser
Размер текста: 4721 кБ
Символов в тексте: 171128
Слов в тексте: 20238
Число предложений: 1965

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 11.12.2019 14:01:39
Длительность проверки: 00:00:14
Комментарии: не указано
Модули поиска: Цитирование, Модуль поиска Интернет



ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
17,81%	0,11%	82,08%

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; общепотребительные 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]	9,2%	Скачать	https://ipc-ras.ru	26 Окт 2017	Модуль поиска Интернет
[02]	0,34%	https://esu.citis.ru/dissertation/ZBFBBHDA5MRRHBIM8C8YDVL	https://esu.citis.ru	10 Мая 2018	Модуль поиска Интернет
[03]	2,03%	http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2019/04/2019_1_GazizullinaGF_disser-8888.pdf	http://ufaras.ru	29 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[04]	0,87%	Диссертация (10/11)	http://ipc-ras.ru	30 Янв 2015	Модуль поиска Интернет
[05]	0,9%	Диссертация (11/11)	http://ipc-ras.ru	30 Янв 2015	Модуль поиска Интернет
[06]	0,31%	Ацетилены в алюминийорганическом синтезе циклопропанов - скачать бесплатно..	http://fizmathim.com	29 Апр 2017	Модуль поиска Интернет
[07]	0,62%	Диссертация (4/11)	http://ipc-ras.ru	30 Янв 2015	Модуль поиска Интернет
[08]	0,54%	2 АЦЕТИЛЕН В АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ЦИКЛОПРОПАНОВ	http://diss.seluk.ru	25 Сен 2019	Модуль поиска Интернет
[09]	0,86%	Однореакторное превращение ацетиленов в циклопропаны под действием CH2I2 ...	http://dslib.net	21 Апр 2016	Модуль поиска Интернет
[10]	0,48%	Скачать	https://ipc-ras.ru	31 Янв 2018	Модуль поиска Интернет
[11]	0,44%	Новый метод получения соединений дициклопропанового ряда из функциональн...	http://fizmathim.com	29 Авг 2016	Модуль поиска Интернет
[12]	0,27%	https://esu.citis.ru/ikrbs/EDUSWR9521UC2ZOIZMN0OAPS	https://esu.citis.ru	21 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[13]	0,24%	ДИТИАЗАЦИКЛАНЫ В СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАГЕТЕРОЦИКЛОВ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕК..	https://ipc-ras.ru	07 Окт 2019	Модуль поиска Интернет
[14]	0,1%	Скачать	https://ipc-ras.ru	26 Окт 2017	Модуль поиска Интернет
[15]	0,16%	http://web.nioch.nsc.ru/nioch/templates/purity_iii/files/avtoferats/GromovaMA_diss.p	http://web.nioch.nsc.ru	06 Ноя 2018	Модуль поиска Интернет
[16]	0,14%	Скачать	https://ipc-ras.ru	12 Дек 2017	Модуль поиска Интернет
[17]	0%	Скачать	http://ipc-ras.ru	05 Дек 2016	Модуль поиска Интернет
[18]	0%	Диссертация (5/11)	http://ipc-ras.ru	30 Янв 2015	Модуль поиска Интернет
[19]	0,2%	https://esu.citis.ru/ikrbs/5KKDNZOLZHVNGHMIXAMZVDM9	https://esu.citis.ru	21 Мар 2018	Модуль поиска Интернет
[20]	0,13%	The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines an..	https://doi.org	23 Авг 2019	Модуль поиска Интернет

3