

Председателю диссертационного совета 24.1.218.02,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра Российской
академии наук

д-ру хим. наук, проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
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 «28» марта 2022 года по ознакомлению с диссертационной работой
Латыповой Ляйсан Рамилевны, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия

Председатель комиссии – д-р хим. наук, проф. Ишмуратов Гумер Юсупович

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Зорин Владимир Викторович

д-р хим. наук, проф. Мифтахов Мансур Сагарьярович

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной
работой младшего научного сотрудника лаборатории органических функциональных
материалов Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского
федерального исследовательского центра Российской академии наук Латыповой Ляйсан
Рамилевны на тему «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных
ариламинов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Азотсодержащие гетероциклические соединения индольного ряда играют важную роль в
жизнедеятельности живых организмов и растений. Следует отметить, что среди
индольных производных найдено значительное количество природных и синтетических

биологически активных веществ, например, триптофан является незаменимой аминокислотой, ее производные триптамин и серотонин играют роль нейромедиатора и нейротрансмитера в головном мозге млекопитающих. Индольные структуры входят в состав таких известных лекарственных препаратов как, индометацин (противовоспалительный эффект), пиндолол (бета-адреноблокатор), индольный алкалоид винбластин или катардин (противораковое средство). 3-Индолилуксусная кислота присутствует в составе растений и является фитогормоном или ауксином. Также индольные соединения используются для получения пигментов, парфюмерных компонентов и др. В связи с этим разработка эффективных методов получения гетероциклических соединений индольного ряда, создание новых и модификация известных способов синтеза, изучение их химических и физико-химических свойств является актуальным направлением в синтетической органической химии.

В настоящее время существует множество подходов к синтезу индольных соединений, некоторые из них уже стали классическими. Известно, что в основном способы получения 5- и 6-членных азотсодержащих гетероциклов, в частности, индолов и хинолинов основаны на построении гетероциклического фрагмента образованием новой C-C-связи. С развитием эффективных способов синтеза *орто*-алкенилариламинов стала возможной разработка методов циклизации указанных соединений с образованием новой C-N-связи. Реакции внутримолекулярной гетероциклизации *орто*-алкенилариламинов с образованием различных гетероциклических систем протекает под действием кислот Льюиса и Бренстеда, металлокомплексных катализаторов, УФ-облучения и некоторых других реагентов.

В то же время существует проблема синтеза соединений индольного ряда в мягких условиях с использованием доступных исходных материалов. С этой точки зрения N- и *орто*-алкенилариламины являются универсальными и доступными соединениями. Для предлагаемых трансформацией используются ариламины и галогеналкенильные субстраты. Часто эти соединения образуются в качестве отходов различных производств, например, из пиперилена, который, в свою очередь, образуется в значительных количествах при промышленном получении изопрена.

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

Личный вклад Латыповой Ляйсан Рамилевны состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; проведении научных экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, в апробации результатов исследования,

подготовке основных публикаций по выполненной работе. Все данные и результаты, представленные в диссертации, принадлежат автору и получены им лично.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Высокая степень достоверности результатов обеспечена применением современных и стандартных методов исследования, а также воспроизводимостью результатов экспериментов. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного использования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

4. Научная новизна и практическая значимость

В работе впервые получены следующие результаты:

Предложен эффективный подход к синтезу нитро-, amino- и галогенпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола, основанный на реакциях нитрования, каталитического гидрирования и окислительного галогенирования; получены новые производные, содержащие карбонильные и иминные группы в положении С-3 индольного кольца.

Разработан способ получения соединений ряда индола из N-2-хлорпроп-2-енил- и N-2-хлор-1-метилбут-2-енил-N-фенил-анилина, а также *орто*-циклогексен-1-ил- и 1-метилбутен-1-ил-анилина.

Предложен практичный синтез базового соединения для полимераналогичных превращений с получением новых производных ряда полианилина – поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина], растворимого в органических растворителях. На его основе впервые разработан новый эффективный метод получения поли(2-этил-3-метилиндола) с содержанием 1,5-присоединенных мономерных звеньев.

В ряду производных 2-метил-2-этилиндолина выявлены соединения, обладающие антиоксидантной, антибактериальной, рострегулирующей и антикоррозионной активностью. Установлено, что производные полианилина, содержащие алкенильные заместители в аминогруппе полимера, обладают антибактериальной активностью в отношении различных штаммов. На основании данных фотофизических и электрохимических исследований показана потенциальная возможность применения поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] и поли(2-этил-3-метилиндола) в качестве резистивных датчиков влажности.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

По материалам диссертации опубликованы 9 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 7 статей – в журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, получены 3 патента РФ на изобретения, издана 1 коллективная монография, а также 15 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные **пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней**, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Гарифуллина, Г.Г. Реакционная способность новых ароматических аминов в качестве ингибиторов окисления 1,4-диоксана / Г.Г. Гарифуллина, Л.Р. Латыпова, Ш.М. Салихов, Р.Н. Насретдинова, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т. 23. – № 4. – С. 1042-1050.
2. Салихов, Ш.М. Синтез нитро-, amino-, и галогенпроизводных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола / Ш.М. Салихов, Л.Р. Латыпова, А.Г. Мустафин, Д.С. Аюпов, Л.Я. Василова, В.В. Зорин, И.Б. Абдрахманов // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55. – № 10. – С. 1592-1600.
3. Mustafin, A.G. Synthesis and Physicochemical Properties of Poly(2-ethyl-3-methylindole) / A.G. Mustafin, L.R. Latypova, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, A.F. Sattarova, I.N. Mullagaliev, R.B. Salikhov, I.B. Abdrakhmanov // Macromolecules. – 2020. – V. 53. – № 18. – P. 8050-8059.
4. Latypova, L.R. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants / L.R. Latypova, A.N. Andriianova, S.M. Salikhov, I.N. Mullagaliev, R.B. Salikhov, I.B. Abdrakhmanov, A.G. Mustafin // Polymer International. – 2020. – V. 69. – № 9. – P. 804-812.
5. Латыпова, Л.Р. Превращения 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола по положению C3 / Л.Р. Латыпова, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 56. – № 1. – С. 97-102.
6. Латыпова, Л.Р. Эффективный метод синтеза поли(2-этил-3-метилиндола) / Л.Р. Латыпова, Ш.М. Салихов, А.Г. Мустафин // Журнал органической химии. – 2021. – Т. 57. – № 7. – С. 1031-1035.
7. Andriianova, A.N. Antibacterial properties of polyaniline derivatives / A.N. Andriianova, L.R. Latypova, L.Y. Vasilova, S.V. Kiseleva, V.V. Zorin, I.B. Abdrakhmanov, A.G. Mustafin // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – V. 138. – № 47. – P. 51397.

8. Хуснитдинов, Р.Н. Прогноз и синтез соединений в ряду 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола с выраженной антикоррозийной активностью / Р.Н. Хуснитдинов, С.Л. Хурсан, Л.Р. Латыпова, Ш.М. Салихов, Р.Р. Гатауллин, Р.М. Султанов, И.В. Озден // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28. – № 3. – С. 33-36.

9. Salikhov, R.B. Photoconductivity of Thin Films Obtained from a New Type of Polyindole / R.B. Salikhov, A.G. Mustafin, I.N. Mullagaliev, T.R. Salikhov, A.N. Andriianova, L.R. Latypova, I.F. Sharafullin // Materials. – 2022. – V. 15. – № 1. – P. 228.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертация соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.3. 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.

7. Ценность научных работ соискателя

В результате проведенных исследований предложены подходы к синтезу азот-, кислород- и галогенсодержащих производных 2-метил-2-этил-2,3-дигидро-1*H*-индола.

Впервые показана возможность получения индольных и метилсульфанил(цикло)алкильных производных из *орто*-(цикло)алкениланилинов с аллильным или винильным положением двойной связи.

Впервые предложен синтез новых производных поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] и на его основе разработан эффективный синтез нового поли(2-этил-3-метилиндола) с 1,5-сочлененными индольными фрагментами.

В ряду производных 2-метил-2-этилиндолина выявлены соединения, обладающие антиоксидантной, антибактериальной, рострегулирующей и антикоррозионной активностью. Установлено, что производные полианилина, содержащие алкенильные заместители в аминогруппе полимера, обладают антибактериальной активностью в отношении различных штаммов. На основании данных фотофизических и электрохимических исследований показана потенциальная возможность применения поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] и поли(2-этил-3-метилиндола) в качестве резистивных датчиков влажности.

8. Научная зрелость соискателя

В процессе выполнения диссертационной работы Латыпова Ляйсан Рамилевна зарекомендовала себя грамотным, ответственным, инициативным специалистом, способным самостоятельно формулировать задачи и эффективно их решать. На всех этапах работы над диссертацией Латыпова Л.Р. показала высокий уровень как практической, так и теоретической подготовки. Целеустремленность, настойчивость и широкий кругозор позволили ей выполнить большую, содержательную и сложную в методическом плане диссертационную работу. В заключении следует отметить, что Латыпова Л.Р. является квалифицированным специалистом, способна к самостоятельным научным исследованиям и обоснованно заслуживает рекомендации на соискание ученой 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 80.56% (заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация **Латыповой Ляйсан Рамилевны** «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных ариламинов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. 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 (ред. от 20.03.2021 г.). 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 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru).

Диссертация **Латыповой Ляйсан Рамилевны** «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных ариламинов» может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Краснова Виктора Павловича – доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией асимметрического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН); 620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/20; тел.: +7(343)362-30-57, e-mail: sa@ios.uran.ru., сайт: <https://www.ios.uran.ru/>; директор ИОС УрО РАН: д-р хим. наук Вербицкий Егор Владимирович.

Султанову Римму Марсельевну – доктора химических наук, профессора, профессора кафедры общей, аналитической и прикладной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО УГНТУ); 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; тел.: +7(347)242-03-70; e-mail: rimmams@yandex.ru; сайт: <https://rusoil.net>; ректор ФГБОУ ВО УГНТУ: канд. техн. наук Баулин Олег Александрович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ); 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32; факс: +7(347) 229-96-16, +7(347) 272-63-70; e-mail: rector@bsunet.ru; сайт: <https://bashedu.ru/>; ректор БашГУ: д-р. физ.-мат. наук, профессор Морозкин Николай Данилович.

Председатель экспертной комиссии:

д-р хим. наук, проф. Ишмуратов Г.Ю.

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Зорин В.В.

д-р хим. наук, проф. Мифтахов М.С.

« 28 » марта 2022 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 Латыповой Ляйсан Рамилевны «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных ариламинов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. «Органическая химия».

Экспертная комиссия в составе д-р хим. наук, проф. Ишмуратов Г.Ю., д-р хим. наук, проф. Зорин В.В., д-р хим. наук, проф. Мифтахов М.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 19.44% 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 количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений 19.44% допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Латыповой Ляйсан Рамилевны «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных ариламинов» представленная на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. Органическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации Латыповой Ляйсан Рамилевны «Синтез соединений индольного ряда на основе алкенилзамещенных ариламинов» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. «Органическая химия» (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 28, 31, 32, 35, 39, 42, 49, 54, 62, 63, 70, 71, 85, 93, 115, 116, 129, 132, 150, 152, 178 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания.
2. Источники № 8, 77, 99 – являются ссылками на публикации автора.
3. Источники № 38, 59, 79, 87, 92, 101, 120, 122, 131, 134, 146, 160, 161, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, а также на литературу оформленную по ГОСТ.

Председатель экспертной комиссии:

д-р хим. наук, проф. Ишмуратов Г.Ю.

Члены комиссии:

д-р хим. наук, проф. Зорин В.В.

д-р хим. наук, проф. Мифтахов М.С.

Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д-р хим. наук, проф., Хурсан С.Л.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

канд. хим. наук Цыпышева И.П.



« 28 » марта 2022 г.