

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Курбановой Ханифы на тему «Синтез и свойства аллилпроизводных 2- и 4-гидроксибензальдоксимов и 2-циклопропилфенолов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия

Одной из важнейших проблем органической химии является синтез и изучение физико-химических и биологических свойств азот- и алкенилсодержащих фенолов. Поэтому поиск новых методов синтеза аллилариловых эфиров и орто-аллилфенолов на их основе, а также модификация их структуры с целью получения новых биологически активных веществ являются актуальными, в плане возможного практического применения синтезированных соединений, и для теоретической органической химии. Наличие различных функциональных групп в их молекуле позволяет получить полифункциональные производные, имеющие теоретическую и практическую значимость.

Объекты исследования настоящей работы – производные 2- и 4-гидроксибензальдоксима, бензонитрилов и аллиловые эфиры 2-циклопропилфенола – является перспективными для создания на их основе новых биологически активных веществ и синтонов для тонкого органического синтеза.

Данная диссертационная работа выполнена в соответствии с заданием Министерства образования и науки Республики Таджикистан по тематическому плану НИР Таджикского государственного педагогического университета (ТГПУ) им.С.Айни «Разработка новых способов стереоселективного превращения арилциклопропанов и аллилбензолов в полифункциональные соединения» на 2011-2015 гг. (№ ГР 0102ТД978).

Связи с этим диссертантом была поставлена совершенствование метода синтеза, модификация функциональных групп и определение биологической активности аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксibenзаль-доксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов, их 2- и 4-аллиларенопроизводных, алкиловых и алкоксиметилловых эфиров, а также выявление хемо- и региоселективных особенностей сигматропной перегруппировки последних.

В результате изучения поставленной задачи автором было разработана препаративного метода синтеза о-алкиловых и алкоксиметилловых эфиров 2- и 4-гидроксibenзальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов; усовершенствована метод перегруппировки аллиларилловых эфиров в орто-аллилфенолы; установлена высокстереоселективности сигматропной перегруппировки (исключительно в орто-положении) аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксibenзальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов, а также на примере аллилфенолов различного строения проведено систематическое исследование данной реакции с целью определения ее синтетического потенциала.

В первой главе осуществлён анализ отечественных и зарубежных литературных данных и основные методы исследования получения алкиловых эфиров фенолов.

В процессе изучения нитрофенолов и крезолов было показано, что акцепторные заместители дезактивируют ядро, делая невозможным реакцию по углероду, в то время как при наличии электронодонорного заместителя реагируют оба нуклеофильных центра фенолята. Систематических исследований, которые могли бы дать результаты, позволяющие оценить влияние природы и положения заместителя в ядре фенола на состав и структуру продуктов реакции, до настоящего времени не проводилось.

Во второй главе диссертантом описаны результаты синтеза и исследования аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксибензальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов, являющихся перспективными в области синтеза новых органических соединений. Выявлена аномально высокая нуклеофильная реакционная способность алкоксиметилхлоридов в сравнении с алкилгалогенидами.

Известно, что одним из методов получения различных производных алкенилфенолов является термическая перегруппировка аллилоксибензолов в соответствующие ортоалкенилфенолы - перегруппировка Клайзена. Течение этой реакции зависит от числа и природы заместителей в ароматическом ядре. С целью определения оптимальных условий получения о-алкиловых эфиров 3-аллил-, 2- и 4-гидроксибензальдоксимов автором была изучена термическая перегруппировка 2- и 4-аллилоксибензальдоксимов. При проведении термической перегруппировки нагреванием 2- и 4-аллилоксибензальдоксимов автору не удалось получить желаемого результата. В результате исследований Курбановой Х. было установлено, что эти соединения при нагревании до 180°C не претерпевают перегруппировку, а разлагаются со взрывом. При нагревании их в диметиланилине и в токе углекислого газа также происходило их разложение. Однако в этих условиях среди продуктов разложения удалось определить аммонийную соль карбаминовой кислоты, которая, возможно, образовалась в результате взаимодействия выделяющегося аммиака с двуокисью углерода.

При перегруппировки 2- и 4-аллилоксибензальдоксимов диссертантом удалось провести замену атома водорода оксимной группы на алкильные радикалы. Данная реакция осуществлена при 190-200°C в атмосфере углекислого газа или азота в течение 3-6 часов.

В экспериментальной части приводятся методики синтеза, условия опытов, характеристики соединений. В общей сложности описано 90 опыта по синтезу и исследованию исходных, промежуточных и целевых продуктов, при решении поставленной задачи.

Естественно, процесс разработки методики синтеза новых соединений требует от исследователя не только достаточно высокого уровня навыков экспериментальной работы, но и хорошего знания теоретических основ органической химии. Исходя из диссертации и автореферата, можно сделать вывод, что эти два качества являются характерными для автора рассматриваемой диссертационной работы.

Анализ выполненной диссертационной работы показывает, что перегруппировка Клайзена в ряду аллиловых эфиров бензилиденацетофенонов и циклопропилфенолов происходит при нагревании в N,N-диэтиланилине, существенно обуславливаясь природой ароматического заместителя. Синтез алкиловых и алкоксиметилловых эфиров алкоксиметилхлориды обладают аномально высокой нуклеофильной реакционной способностью в результате проявления « α -эффекта» атомом кислорода, соседствующим с нуклеофильным центром.

Практическая значимость работы заключена в том, что исходя из фенола, аллилбромида, гидроксилamina и спиртов различного строения, синтезирован широкий набор производных аллиловых эфиров 2- и 4-гидроксibenзальдоксимов, бензонитрилов, бензилиден-4-аллилоксиацетофенонов и 2-циклопропилфенолов, являющихся перспективными в области синтеза новых органических соединений.

Для ряда синтезированных соединений при изучении бактерицидной активности обнаружена высокая их бактерицидная активность и доказана высокая антимикробная и фунгицидная активность.

Полученные результаты могут быть использованы как справочный материал.

Автор диссертационной работы внес личный вклад в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, их публикации, а также при формулировке и составлении основных положений выводов диссертации.

Диссертационная работа Курбановой Х. изложена на 125 страницах, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и приложений; иллюстрирована 9 таблицами и 5 рисунками, список цитируемой литературы включает 171 наименований.

По материалам диссертации опубликованы 13 работ, в том числе 8 статей и 5 тезисов докладов.

Следует отметить, что диссертант достаточно корректно использует известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендации. Им изучены и критически анализированы известные достижения по вопросам, рассматриваемым в диссертационной работе. Теоретические положения, выдвигаемые диссертантом, подтверждены значительным объемом экспериментальных исследований и поэтому их обоснованность не вызывает сомнений. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методом проведения исследований.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми и значительно расширяют наши знания по органической химии и её соединениям. Основные результаты диссертации опубликованы в профильных научных журналах в т.ч. рекомендованных ВАК РФ, неоднократно обсуждались на различных конференциях и симпозиумах и получили одобрения специалистов.

Вместе с тем по диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. На наш взгляд глава I диссертационной работе занимает относительно большой объем и желательно было бы изложить в более сжатой форме.
2. В разделе обсуждения результатов необходимо было в виде таблиц привести основные физико-химические характеристики вновь синтезированных соединений.
3. Считаю, что результаты спектроскопические исследований было бы лучше привести по-больше в виде иллюстрации в приложении диссертации.
4. Не полностью раскрыт механизм протекания реакций синтезированных веществ.
5. Автором работы в первом пункте выводов указаны, что ею разработаны способы синтеза новых кислород- и азотсодержащих функциональных производных 2- и 4-аллилоксибензальдоксимов и циклопропилфенолов. Однако, эти результаты по какой-то причине не оформлены в виде патента.
6. В автореферате необходимо было привести данные ИК и ПМР спектроскопии.
7. В разделе литературы мало отражены работы в этой области зарубежных авторов последних десятилетий.

Однако, отмеченные недостатки носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Рассматриваемая диссертационная работа является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключение в основном обоснованы. Работа базируется на достаточном объеме экспериментальных данных, написана доходчиво.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа «Синтез и свойства аллилпроизводных 2- и 4-гидроксibenзальдоксимов и 2-циклопропилфенолов» отвечает критериям пунктов 9-14. **Положение** о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 . а её автор Курбанова Ханифа заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03- органическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор

М.Б. Каримов

Подпись Каримова М.Б. заверяю
начальник отдела кадров Дангаринского
государственного Университета



М. Пирова

«20» августа 2015 г.