

ПРОТОКОЛ

заседания кафедры ХТОСА, РХТУ им. Д.И. Менделеева
от «11» мая 2021г. № 9

Присутствовали: Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор Синдицкий В.П.

Доцент, к.х.н., Юдин Н.В.

Доцент, к.х.н., Серушкин В.В.

Доцент, к.х.н., Колесов В.И.

Доцент, к.х.н., Левшенков А.И.

Старший преподаватель, Рудаков Г.Ф.

Ведущий инженер, Веселова Е.В.

Ассистент, Куштаев А.А.

Младший научный сотрудник, Филатов С.А.

Инженер, Костин Н.А.

Учебный мастер, Кокарева В.А.

Соискатель, Дубовис М.В.

Всего присутствовало: 12 человек.

ПОВЕСТКА ДНЯ

Предварительное рассмотрение диссертационной работы Дубовиса М.В., соискатель, кафедра ХТОСА, РХТУ им. Д.И. Менделеева на тему: «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора».

Работа выполнена в Российском Химико-Технологическом Университете им. Д.И. Менделеева, кафедра Химии и Технологии Органических Соединений Азота.

Тема диссертационной работы Дубовиса М.В. и научный руководитель к.х.н., доцент, Юдин Н.В. утверждены на заседании Ученого совета РХТУ им. Д.И. Менделеева 28.04.2021 (протокол № 9).

СЛУШАЛИ:

Сообщение Дубовиса М.В., изложившего основное содержание своей диссертационной работы.

Дубовису М.В. были заданы следующие вопросы:

(Синдицкий В.П.) Можно ли получать не только 4-азолилзамещенные имидазолы методом нуклеофильного замещения?

(Серушкин В.В.) Как измеряли скорость горения полученного в работе полифункционального нитроэфира?

(Колесов В.И.) О чем говорит отрицательный результат, полученный при исследовании антибактериальной активности?

(Рудаков Г.Ф.) В чем отличие условий реакции фотоиндуцированного алкилирования, описанных в работе, от литературных?

(Синдицкий В.П.) В чем отличие использования триэтилфосфита от трифенилфосфина при реакции дезоксигенирования, если их эффективность одинакова?

(Левшенков А.И.) Как были посчитаны энергетические характеристики для полученных в работе нитросоединений?

В обсуждении приняли участие: заведующий кафедрой, д.х.н., профессор, Синдицкий В.П., доцент, к.х.н., Юдин Н.В., доцент, к.х.н., Серушкин В.В., доцент, к.х.н., Колесов В.И., доцент, к.х.н., Левшенков А.И., старший преподаватель, Рудаков Г.Ф., ведущий инженер, Веселова Е.В., ассистент, Куштаев А.А., младший научный сотрудник, Филатов С.А., инженер, Костин Н.А., учебный мастер, Кокарева В.А.

ПОСТАНОВИЛИ:

Заслушав и обсудив диссертационную работу Дубовиса М.В., принять следующее заключение.

Председатель заседания

Секретарь заседания

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
профессор В.П. Синдицкий
В. А. Кокарева



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор РХТУ им. Д. И. Менделеева,
доктор химических наук
Мажуга

Handwritten signature in blue ink

» 05 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора» по научной специальности 02.00.03, Органическая химия выполнена в Российском Химико-Технологическом Университете им. Д.И. Менделеева, кафедра Химии и Технологии Органических Соединений Азота.

В процессе подготовки диссертации Дубовис Михаил Вадимович, «01» марта 1987 года рождения, был аспирантом кафедры ХТОСА с 10.06.2010 по 09.06.2013 года.

В настоящее время является соискателем кафедры ХТОСА РХТУ им. Д.И. Менделеева и инженером-исследователем.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении (сроках обучения)) выдано РХТУ им. Д.И. Менделеева в 2021 году.

Научный руководитель к.х.н., доцент, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Юдин Николай Владимирович.

По результатам рассмотрения диссертации на тему: «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что несмотря на большое количество работ посвященных процессу восстановления нитрогруппы под действием соединений фосфора (III) в ароматическом ряду, практически отсутствует систематическая информация о дезоксигенировании нитроалифатических соединений. До настоящего времени не изучена реакционная способность алифатических нитрогетероциклов в присутствии соединений

Handwritten signatures in blue ink

фосфора (III). Отсутствие единого понимания механизма реакции дезоксигенирования, а также отсутствие использования насыщенных гетероциклов в данном взаимодействии делает актуальным работы по исследованию этого превращения.

Научная новизна заключается в следующем: впервые, на примере 3-нитро-3-азолилзамещенных азетидинов и 5-нитро-5-азолилзамещенных-1,3-диоксанов показано, что взаимодействие нитросодержащих алигетероциклов с соединениями фосфора (III) позволяет получать новые азотсодержащие гетероциклические системы. Предложен метод синтеза замещенных 1-(2,5-дигидро-1*H*-имидазол-4-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов из 3-нитро-3-триазолилзамещенных азетидинов. Предложен новый метод синтеза 1-(1*H*-имидазол-4-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов, заключающийся в окислении 1-(2,5-дигидро-1*H*-имидазол-4-ил)-1*H*-1,2,3-триазолов. Впервые предложен одностадийный и двухстадийный способы получения 4-азолилзамещенных-1*H*-имидазолов из 1-(1-*трет*-бутил-3-нитроазетидин-3-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола и 1-(1-*трет*-бутил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-4-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола. Разработан метод синтеза 6-гетерилзамещенных 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов путем дезоксигенирования соответствующих 5-нитро-5-азолилзамещенных-1,3-диоксанов.

Практическая ценность работы состоит в том, что были изучены закономерности взаимодействия нитроалигетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора. В результате чего разработаны методы синтеза новых гетероциклических систем, содержащих в своей структуре наряду с фрагментом азола 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепиновый и 2,5-дигидро-1*H*-имидазольный циклы. На основе реакций 3-нитро-3-азолилзамещенных азетидинов и 5-нитро-5-азолилзамещенных-1,3-диоксанов, а также 5-нитро-5-азолилзамещенных гексагидропиримидинов и 5-нитро-5-азолилзамещенных тетрагидрооксазинов с триэтилфосфитом показано, что применимость реакции дезоксигенирования существенным образом зависит от строения насыщенного нитрогетероцикла. Показана высокая перспективность 1-(1-(*трет*-бутил)-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-

4-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола и 6-(1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-1-ил)-2,2-диметил-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепина для получения функционализированных 1*H*-имидазолов и 4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов. Установлено, что в ряду полученных соединений 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(триметилсилил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(2-фторфенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(2-хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(3-хлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(2,4-дихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(4-(трифторметил)фенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(3-(трифторметил)фенил)-1*H*-1,2,3-триазол, 1-(1-(*трет*-бутил)-3-нитроазетидин-3-ил)-4-(2,4-дихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол и 1-(1-(*трет*-бутил)-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-4-ил)-4-(2,4-дихлорфенил)-1*H*-1,2,3-триазол обладают заметной фунгицидной активностью по отношению к трем видам грибов – *Rhizoctonia solani*, *Venturia inaequalis*, *Bipolaris sorokiniana*.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 6 статьях в отечественных и зарубежных журналах, в том числе 2 из них в журналах, индексируемых международными базами данных и 1 российском патенте.

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на «12th International Seminar “New trends in research of energetic materials”» (NTREM 2009) (Пардубице, Чехия, 2009), III Международная конференция “Химия гетероциклических соединений” (Москва, 2010), II Международная конференция “Новые направления в химии гетероциклических соединений” (Железноводск, 2011), Siberian Youth Conference “Current Topics in Organic Chemistry” (Шерегеш, Россия, 2015), The 25th ISHC Congress (Санта Барбара, США, 2015), Международный конгресс по химии гетероциклических соединений “КОСТ-2015” (Москва, 2015), Drug Discovery & Therapy World

Congress (Бостон, США, 2016), WSOC, «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» ("Красновидово", 2017), The 26th ISHC Congress (Регенсбург, Германия, 2017), XXXII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018» (Москва, 2018), V Всероссийская с международным участием конференция по органической химии (Владикавказ, 2018), 21st Tetrahedron Symposium-Online (21-24 июня, 2021).

Публикации по теме диссертации:

1. Рудаков Г.Ф. 2-Нитро-2-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-1,3-пропандиолдинитрат – новый представитель полифункциональных нитроэфиров/ Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В., Жилин В.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – том 23. – с. 96-100.
2. Дубовис М.В. Синтез замещенных 5-нитро-5-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)гексагидропиримидинов / Дубовис М.В., Кулагин А.С., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – том 25. – с. 58-61.
3. Дубовис М.В. Особенности дезоксигенирования 3-нитро-3-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-азетидинов / Дубовис М.В., Кулагин А.С., Царькова К.В., Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – том 26. – с. 82-85.
4. Рудаков Г.Ф. Синтез замещенных 6-(1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)-4,7-дигидро-1,3,5-диоксазепинов / Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В., Кулагин А.С., Царькова К.В., Головешкин А.С., Жилин В.Ф. // Химия гетероциклических соединений. – 2014. – том 50. – №. 11. – с. 1777-1790. [Rudakov G.F. Synthesis of substituted 6-(1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)-4,7-dihydro-1,3,5-dioxazepines / Rudakov G.F., Dubovis M.V., Kulagin A.S., Tsar'kova K.V., Goloveshkin A.S., Zhilin V.F. // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2015. – V. 50. – P. 1634-1646.]
5. Гаич А.Д. Синтез 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2*H*-тетразола / Гаич А.Д., Медведь Е.А., Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В. // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – том 32. – № 10. – с. 89-91.

6. Dubovis M.V. A new method of synthesis of substituted 1-(1*H*-imidazole-4-yl)-1*H*-1,2,3-triazoles and their fungicidal activity / Dubovis M.V., Rudakov G.F., Kulagin A.S., Tsarkova K.V., Popkov S.V., Goloveshkin A.S., Cherkaev G.V. // Tetrahedron. – 2018. – V. 74. – P. 672-683.
7. Дубовис М.В., Замещенные 1-(1-*трет*-бутил-1*H*-имидазол-4-ил)-1*H*-1,2,3-триазолы, способ их получения и фунгицидная композиция на их основе / Дубовис М.В., Рудаков Г.Ф., Кулагин А.С., Царькова К.В., Попков С.В. Жилин В.Ф.. // Пат. № 2591206 от 20.07.2016. (Заявка на изобретение №2015113670/04 от 14.04.2015).

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.03 Органическая химия в части пункта 1 «Выделение и очистка новых соединений» и пункта 2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования».

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Дубовиса М.В. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Дубовису М.В.; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», предъявляемым к

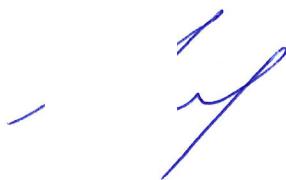
подобным работам, диссертация на тему: «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 Органическая химия.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры ХТОСА, состоявшемся «11» мая 2021 года, протокол №9. В обсуждении приняли участие:

Заведующий кафедрой, д.х.н., профессор Синдицкий В.П., доцент, к.х.н., Юдин Н.В., доцент, к.х.н., Серушкин В.В., доцент, к.х.н., Колесов В.И., доцент, к.х.н., Левшенков А.И., старший преподаватель, Рудаков Г.Ф., ведущий инженер, Веселова Е.В., ассистент, Куштаев А.А., младший научный сотрудник, Филатов С.А., инженер, Костин Н.А., учебный мастер, Кокарева В.А.

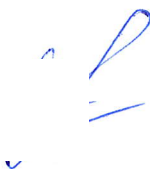
Принимало участие в голосовании 11 человек. Результаты голосования: «За» - 11 человек, «Против» - 0 человек, воздержались - 0 человек, протокол № 9 от «11» мая 2021 г.

Руководитель структурного
подразделения



Заведующий кафедрой,
д.х.н., профессор В.П.
Синдицкий

Секретарь заседания



В. А. Кокарева