

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.02.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева

по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № 10/21  
решение диссертационного совета  
от 08.10.2021 г. № 4

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Дубовису Михаилу Вадимовичу, представившему диссертационную работу на тему «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора» по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия (химические науки).

Принята к защите 4 июня 2021 года, протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.02.02 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 13 человек приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 39 ОД от «1» июня 2020 г.

Соискатель Дубовис Михаил Вадимович 1987 года рождения, в 2010 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» диплом серия ВСГ номер 4869015, дата выдачи 11 марта 2010 года.

В 2013 году окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Соискатель работает инженером-исследователем на кафедре химии и технологии органических соединений азота в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Диссертация выполнена на кафедре химии и технологии органических соединений азота в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель – доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота, кандидат химических наук, Юдин Николай Владимирович.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор, Первалов Валерий Павлович, заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Доктор химических наук, Шереметев Алексей Борисович, ведущий научный сотрудник ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН;

Кандидат химических наук, доцент Карчава Александр Вахтангович, доцент кафедры органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 18 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 2 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и 1 патенте РФ. Материалы работы апробированы на 8 международных и 7 российских конференциях. Научные статьи (2 статьи и 1 патент РФ общим объемом 39 страниц и



дополнительные материалы к ним объемом 62 страницы), опубликованные в журналах, индексируемых в международных базах данных WoS и Scopus, содержат подробную информацию о взаимодействии нитрогетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора, установлении строения полученных продуктов и исследовании их биологической активности. Тематика приведенных работ разделена по строению исходных нитросодержащих гетероциклов. Все работы выполнены в соавторстве, в 13 публикациях соискатель является первым автором. Личный вклад соискателя состоит в разработке наиболее оптимальных условий и проведении синтеза нитроалигетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора, их выделении и очистке, установлении строения методами ЯМР, ИК, ГХ/МС, ВЭЖХ и рентгеноструктурного анализа, а также подготовка текста рукописи, ответа рецензентам и редактирование статей, принятых к печати.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. 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.].
2. 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.
3. 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)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв официального оппонента доктора химических наук, профессора, Перевалова Валерия Павловича, заведующего кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева. В отзыве отмечается актуальность проведенного исследования, дана положительная рецензия содержанию диссертации, отмечена научная новизна и практическая значимость работы, дана положительная оценка реализованным целям и выводам, а также отмечена достоверность полученных результатов. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

- 1) В списке литературы не для всех статей указаны названия; не приведены условия регистрации ИК спектров.
- 2) Рисунки и таблицы не имеют наименований, в табл. 3 (стр. 60) в первой строке приведена длина волны 800 нм при УФ-излучении; в таблицах 7 и 10 литературного обзора и таблице 2 автореферата заместители, содержащие фрагмент замещенного бензола обозначены как PhR
- 3) В автореферате на стр. 13 указано соединение **40**, которое вообще в тексте отсутствует.
- 4) Неудачно сформулирована первая часть вывода 7. Нужно говорить не об алкилировании н.п. 5-нитро-1,3-диоксанов, об алкилировании 5-бром-5-нитро-1,3-диоксаном азолов.



- 5) В схеме механизма образования оксазолов из диоксазепинов сказано о раскрытии цикла с дальнейшим элиминированием метанола, который обозначен как  $\text{CH}(2)\text{OH}(+)$ . Непонятно, как дальше образуется метанол? Возможно, это протонированная форма формальдегида?

Оппонент отмечает, что указанные замечания не затрагивают существа, результатов и основных выводов представленной диссертационной работы, которая выполнена на современном высоком научном уровне, написана хорошим языком и содержит все необходимые квалификационные признаки, а Дубовис М.В., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

2. Отзыв официального оппонента доктора химических наук, Шереметева Алексея Борисовича, ведущего научного сотрудника ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН. Отзыв содержит положительную оценку уникальности и актуальности проведенного исследования, отмечен достаточно подробный анализ структуры диссертации и ее основных разделов. Указывается на высокий уровень профессиональных качеств соискателя. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

- 1) В тексте диссертационной работы отсутствуют связи между отдельными частями, что затрудняет его восприятие. Хотелось бы понимать, чем руководствовался диссертант, например, при переходе от одной реакции к другой. Если бы в каждом подразделе имелся вывод, подытоживающий достигнутое, и указывающий на имеющиеся ограничения, а переход к другой реакции предварялся описанием ожидаемых перспектив, идеология работы была бы более ясной, а текст превратился бы в доходчивый научный труд. В автореферате этот недостаток отчасти устранен.
- 2) Работа бы заметно выиграла, если бы диссертант попытался тщательно рассмотреть и обсудить влияние заместителей на рассматриваемые реакции. Очевидно, что если выход при смене заместителей меняется на 20 и более %, есть что пообсуждать...
- 3) Согласно диссертации, проведена значительная работа по синтезу энергоемких соединений на основе изучаемых структур, однако это не отражено в научной и практической новизне и выводах, а также отсутствует в автореферате.
- 4) Таблицы и рисунки почему-то не озаглавлены.
- 5) В работе встречаются отдельные некорректные формулировки, стилистически неудачные выражения и терминологические вольности.

Оппонент отмечает, что приведенные замечания не снижают общего хорошего впечатления от рассмотренной диссертации и не затрагивают фундаментального существа этого исследования, а Дубовис М.В., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

3. Отзыв официального оппонента кандидата химических наук Карчавы Александра Вахтанговича, доцента кафедры органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. В отзыве отмечается актуальность и научная новизна диссертационной работы, рассмотрена структура и содержание исследования, а также высоко оценена практическая значимость полученных результатов и перспективность их использования в синтезе новых гетероциклических систем. Существенных недостатков в работе не отмечено, обоснованность и достоверность результатов не



вызвали сомнений. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

- 1) N-алкилфосфоримидаты вместо N-арилфосфоримидаты, стр. 12.
- 2) Неудачные выражения (например: алициклических гетероциклов, стр. 8).
- 3) Недостатки в оформлении (отсутствие названий таблиц).

Оппонент отмечает, что приведенные «шероховатости» носят несущественный характер и не сказываются на общей высокой оценке диссертационной работы М.В. Дубовиса. Диссертационная работы выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, а ее автор М. В. Дубовис продемонстрировал высокий уровень профессиональной подготовки и безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

4. Отзыв кандидата химических наук Волкова Павла Анатольевича, ведущего научного сотрудника ФГБУН Иркутского института химии (ИрИХ) им. А.Е. Фаворского СО РАН. В отзыве отмечается актуальность и научная новизна исследования, в результате которого были разработаны эффективные методы синтеза новых гетероциклических систем. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

- 1) На странице 7 автореферата в таблице 5 приводятся данные по скринингу соединений трехвалентного фосфора в реакциях дезоксигенирования 3-азолилзамещенных-3-нитроазетидинов. При этом последний столбец обозначен как выходы двух соединений **15d/16d**. Однако из двенадцати строк этой таблицы только первая содержит выходы двух продуктов, а далее указывается выход исключительно одного продукта. Становится неясным к какому из них **-15d** или **16d** он относится. Необходимо отметить, что в тексте диссертационной работы при обсуждении этой таблицы есть уточняющая фраза, что дальнейшие выходы относятся только для соединений **15d**. Вероятно, следовало бы уточнить данный момент в тексте автореферата.
- 2) В разделе 2.2.4 диссертации при обсуждении механизма реакций дезоксигенирования указывается, что для успешной реализации реакции в  $\alpha$ -положении необходимо наличие гетероциклического фрагмента. При этом для метил- фенил- и нитрозамещенных аналогов целевая реакция не реализуется. Поскольку этот факт имеет принципиальное значение, необходимо было указать его и в разделе 2.4 автореферата.

Отзыв положительный, рецензентом подтверждено соответствие диссертации установленным требованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

5. Отзыв кандидата химических наук Збарского Витольда Львовича. В отзыве дана положительная оценка вклада соискателя в разработку и усовершенствование методов синтеза нитрогетероциклических соединений, приводится краткая характеристика исследования и выделяются достоинства работы с точки зрения новизны, теоретической и практической значимости научных результатов. Отзыв положительный, к работе имеются следующие замечания:

- 1) В отечественной литературе практически не используется термин «алигетероциклические соединения» вместо «алифатические гетероциклические соединения».
- 2) Термостойким взрывчатым веществом является не дибензо[b,f]-1,3a,4,6a,-тетраазапентален, а его тетранитропроизводные.

Автором отмечено, что замечания не снижают научной значимости исследования и не влияют на достоверность, а также на основные выводы, сделанные в работе. Работа соответствует установленным требованиям, а Дубовис М.В.



заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

6. Отзыв кандидата химических наук Карпычева Юрия Владимировича, начальника лаборатории Акционерного общества Государственный научно-исследовательский институт «Кристалл»/ АО «ГосНИИ «Кристалл». В отзыве отражена актуальность работы, выделена ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов и дана положительная оценка их достоверности. Отзыв положительный, рецензентом отмечены следующие недостатки:

- 1) с.13 - в тексте встречается соединение 40, однако на схемах оно не обозначено.
- 2) в автореферате не представлена информация о энергоемких соединениях, однако в самой диссертации они описаны. Это могло бы послужить дополнительной практической значимостью для работы.

Автором отмечено, что замечания носят пожелательный характер и не снижают научной значимости исследования. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, а ее автор М.В. Дубовис продемонстрировал высокий уровень профессиональной подготовки.

7. Отзыв кандидата химических наук Тагирова Тагира Каибовича, главного государственного судебного эксперта ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России. В отзыве отмечается актуальность исследования, приводится краткая характеристика работы и ее основные достоинства. Отзыв положительный, рецензентом отмечены следующие недостатки:

- 1) В автореферате не представлена информация о полученных в ходе работы энергоемких соединениях, хотя в полном тексте диссертации некоторые их свойства приводятся.

Автором отмечено, что замечания не снижают общего хорошего впечатления от диссертации. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, а ее автор М.В. Дубовис продемонстрировал высокий уровень профессиональной подготовки.

Выбор официальных оппонентов основан на тематике диссертационного исследования, посвященного изучению взаимодействия производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов с соединениями трехвалентного фосфора. Официальные оппоненты являются признанными учеными в области органической химии и высококвалифицированными специалистами в области химии гетероциклических соединений, а также нитросоединений, что подтверждается публикациями их научных трудов по тематике, близкой к теме диссертации, в ведущих российских и зарубежных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: **разработан** подход к построению новых гетероциклических систем, который является результатом взаимодействия нитросодержащих алициклических гетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора. Обнаружено, что происходит каскадное превращение, сопровождающееся расширением цикла исходного нитросоединения. На основании полученных данных было показано, что условия взаимодействия пригодны для широкого ряда азолов. **Предложен** оригинальный механизм реакции нитросодержащих алициклических гетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора, и **доказана** необходимость наличия азольного цикла в



структуре исходного гетероцикла. Предложен одностадийный и двухстадийный способы получения 4-азолилзамещенных-1*H*-имидазолов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **изучены** закономерности взаимодействия нитроалигетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора. В результате чего были **показаны** и расширены синтетические возможности нитроалигетероциклов посредством открытия новой реакции, ведущей к расширению этих циклов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **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. Ряд полученных в работе соединений был **предложен** в качестве перспективных фунгицидных объектов и взят патент РФ с целью создания лекарственного препарата на основе синтезированных в работе соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ методики проведения синтезов, выделения и очистки продуктов приведены в полном объеме, указаны источники используемых реагентов и растворителей и описана их подготовка (если необходимо), указаны условия проведения физико-химических анализов и используемое оборудование, что обеспечивает возможность их воспроизведения. Экспериментальная работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов органического синтеза и современного высокоточного оборудования. Структуры новых гетероциклических систем однозначно доказаны методами ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа. Теория исследования основана на хорошо известных литературных данных в области органической химии. Диссертационная работа спланирована и выполнена в рамках традиционного подхода к синтезу, оптимизации и изучению строения и свойств новых соединений. Идея проведения взаимодействия нитроалициклических гетероциклов с соединениями трехвалентного фосфора обоснована тщательным анализом литературы по соответствующей тематике. Планирование экспериментальной работы логично и последовательно, оно опирается на существующий научный опыт и не повторяет ранее опубликованные работы.

Научные положения, результаты и выводы по работе являются обоснованными и не противоречат устоявшимся закономерностям органической химии.

Личный вклад соискателя состоит в глубоком анализе литературы и оценке существующих работ по данной тематике, формировании целей и задач исследования, разработке и проведении синтеза, выделения и очистки полученных в результате исследования соединений, интерпретации результатов исследований методами ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа для установления их строения, а также в подготовке рукописей статей к публикации и подготовке тезисов докладов с последующим выступлением на конференциях.



Диссертационная работа на тему «Особенности дезоксигенирования производных 1-(1-нитроалигетерил)-1*H*-азолов соединениями трехвалентного фосфора» по тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.03 – Органическая химия в области исследований по п. 1. Выделение и очистка новых соединений и по п. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; по актуальности, научной новизне, обоснованности и достоверности научных положений, выводов и результатов, а также теоретической и практической значимости исследования соответствует всем требованиям п. 2 «Положения о порядке присуждения учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (утвержденном Приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523 от 17.09.2021).

На заседании диссертационного совета РХТУ.02.02 8 октября 2021 года, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Дубовису Михаилу Вадимовичу.

Присутствовало на заседании 9 членов диссертационного совета, в том числе 9 докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 02.00.03 – Органическая химия.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали.

Результаты тайного голосования:

«за» - 9,

«против» - нет,

«воздержались» - нет

**Итоги голосования:**

«за» - 9,

«против» - нет,

«воздержались» - нет

Председатель  
диссертационного совета

профессор, д.х.н. Травень В.Ф.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



к.х.н. Чепцов Д.А.

Дата «8» октября 2021 г.