

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 003.049.01
на базе ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Новосибирск 28июня 2019

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

Чжу Чжунвэй на тему «Суперэлектрофильная активация некоторых функционально замещённых нафталинов в реакциях с бензолом и циклогексаном», представленной на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Присутствуют члены диссертационного совета:

1. Григорьев Игорь Алексеевич, (председатель), д.х.н., 02.00.03
2. Тихонов Алексей Яковлевич (зам. председателя), д.х.н., 02.00.03
3. Лузина Ольга Анатольевна (ученый секретарь), д.х.н., 02.00.03
4. Бардин Вадим Викторович, д.х.н., 02.00.08
5. Бородин Геннадий Иванович, д.х.н., 02.00.03
6. Волчо Константин Петрович, д.х.н., 02.00.03
7. Горностаев Леонид Михайлович, д.х.н., 02.00.03
8. Зибарев Андрей Викторович, д.х.н., 02.00.03
9. Карпов Виктор Михайлович, д.х.н., 02.00.03
10. Колтунов Константин Юрьевич, д.х.н., 02.00.03
11. Макаров Александр Юрьевич, д.х.н., 02.00.03
12. Малыхин Евгений Васильевич, д.х.н., 02.00.03
13. Меженкова Татьяна Владимировна, д.х.н., 02.00.03
14. Платонов Вячеслав Евдокимович, д.х.н., 02.00.03
15. Салахутдинов Нариман Фаридович, д.х.н., 02.00.03
16. Ткачев Алексей Васильевич, 02.00.03
17. Шульц Эльвира Эдуардовна, д.х.н., 02.00.03

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Все, кворум у нас есть, 17 человек, так что можем начинать. Слово ученому секретарю.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-В диссертационный совет поступило заявление от Чжу Чжунвэя о принятии его диссертации к защите. В личном деле имеются следующие документы – диплом магистра - он закончил Новосибирский государственный университет в 2015 году. Имеется список публикаций, из них девять статей и четыре тезиса докладов. Имеется справка об обучении в аспирантуре, в которой указано, что он сдал все необходимые экзамены – по философии, органической химии и иностранному языку (русский язык как иностранный). Имеются все необходимые отзывы: от научного руководителя, ведущей организации, заключение организации, в которой выполнялась диссертация, отзывы официальных оппонентов и отзыв на автореферат диссертации. Так что имеются все необходимые документы.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Вопросы возникли? Все понятно. Доклад будет на русском языке?

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

- Да.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Заодно и проверим, как он русский язык знает. Ну все, пожалуйста, Вам 20 минут, и приступайте к докладу.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

- Добрый день, уважаемые члены комиссии, уважаемые коллеги.

(Следует доклад по теме диссертации, текст доклада прилагается).

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Все, да? Здорово, ровно 20 минут, вообще шикарно. Так, вопросы, пожалуйста. Пожалуйста.

д.х.н., Бородкин Геннадий Иванович:

- Слайд 17. Здесь приведен спектр ЭПР катион-радикала. Вы предположительно отнесли его к изображенной структуре. На основании чего? Вообще спектр без тонкой структуры. Почему? Есть ли литературные данные?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

- На схеме видно, что получается 2-нафтол и олигомер... Этот катион-радикал может «снять» атом водорода с исходного соединения и получается олигомер

д.х.н., Бородкин Геннадий Иванович:

- У меня к этому – а почему тонкой структуры нет?

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Вот у меня точно такой же вопрос. Судя по структуре, которую Вы приписываете – там альфа-протон и на нем должна быть большая константа расщепления. Должен быть дублет. И поэтому, с моей точки зрения, у Вас не нарисована другая форма - фенольный радикал. Скорее всего, спектр соответствует фенольному радикалу. Потому что константа на протоне, по моему разумению, должна быть очень большая, дублет должен быть.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Здесь синглет.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

Нет, это у Вас синглет, а широкий спектр – просто неразрешенный спектр, то есть кислород есть в системе, обмен, расширение. Пожалуйста.

д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

-Уточняющий вопрос. Скажите, пожалуйста, в этой системе у Вас неспаренный электрон локализован или делокализован?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Можно повторить еще раз.

д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

-У вас нарисована структура катион-радикала справа внизу. Скажите, пожалуйста, в этой системе у Вас неспаренный электрон локализован или делокализован?

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

В автореферате у Вас эта структура представлена в более полном виде, там есть вторая структура. Но там, правда, равновесие, а не делокализация нарисована. Ну, пока затрудняетесь ответить. У Вас написанная структура вот так и существует, или все-таки как более полная структура - как написано в автореферате – как феноксильный радикал, и имеет место такая гибридная система? И тогда, действительно, как Алексей Васильевич сказал, там у этой структуры усредняется константа, ее не видно. Согласен?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Согласен.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Геннадий Иванович.

д.х.н., Бородкин Геннадий Иванович:

- У меня еще один вопрос, более общего плана. Вот Вы использовали суперкислоты. У Вас есть трифторметансульфокислота, алюминий хлор три, пентафтористая сурьма и так

далее. Это, вообще-то, экологически неприемлемые системы. Вот как перевести эти процессы в область «зеленой химии». Можно ли это сделать?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Мы применяли избыток галогенидов алюминия.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Для развития «зеленой химии» это может что-то предоставить, позволить более экологически чистые процессы? К этому же вопросу тогда. Вами предложены новые способы получения соединений, которые получить другими способами невозможно, правильно, так? Вы сравнивали Ваш метод с теми, которые были до этого известны. Там то «зеленая» была химия? Согласны, да.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Согласен.

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

- Первый вопрос у меня такой, скажите, пожалуйста, Вы использовали циклогексан как источник гидрид-иона. Что дальше произошло с циклогексаном. Вот он отдал гидрид-ион. Вы поняли вопрос?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Да-да. (Находит и показывает дополнительный слайд со схемой превращения циклогексана). Катион, полученный из циклогексана, реагирует с другой молекулой циклогексана.

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

- Хорошо, двенадцатый слайд можно? Вопрос такой. Вот у Вас в автореферате сказано, что расщепление связи С-С происходит в результате того, что происходит образование дикатиона. В этой связи у меня к Вам вопрос. А может быть проще, если вначале произошло депротонирование, тогда отталкивания не будет, а уже потом расщепляется эта С-С связь. Вот здесь у Вас структура 27 в автореферате. Она тоже расщепляется в нейтральной форме. Вот почему бы не могло быть вначале депротонирование – даже два протона могут уйти, а потом идет расщепление? Или хотя бы одно депротонирование.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

-Потому что образуются два катион-радикала. Два катиона.

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

- Почему не может произойти депротонирование, если сильное отталкивание? При отщеплении протона оно должно исчезать. И еще один у меня вопрос. Там в конце доклада – реакция с перфторпиридином. У меня в связи с этим вопрос. Перфторпиридин–

это довольно дорогое удовольствие, дорогой продукт. Почему вместо перфторпиридина нельзя было использовать, мне кажется, более дешевый продукт – 2,4-динитрохлорбензол.

Соискатель ЧжуЧжунвэй:

-Мы с этой целью использовали пентафторпиридин.

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

- Я понимаю, но почему нельзя было взять динитрохлорбензол, который будет реагировать сходным образом с нафтолом.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Цель была именно такие производные получить, какие нарисованы – с пентафторпиридином?

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

- Судя по тому, что в автореферате написано, что потом они легко избавляются от перфторпиридиновой группировки, и возникает метод целенаправленного гидрирования вот таких вот молекул с получением тетралинов. И защитную группу потом снимают. Мне вот это не очень ясно.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Замечание принимаете?

Соискатель ЧжуЧжунвэй:

-Я согласен.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Пожалуйста, Константин Петрович.

д.х.н., Волчо Константин Петрович:

- Можно слайд 28, пожалуйста. Когда у Вас реагирует нитробензол, у Вас входит атом хлора. Когда реагирует нитронафталин, этого не происходит, почему?

Соискатель ЧжуЧжунвэй:

-Потому что в таких условиях нитронафталин лучше реагирует с бензолом.

д.х.н., Волчо Константин Петрович:

-Нет, ... с циклогексаном. У Вас идет только восстановление, а там хлор присоединяется. Почему вверху этого не происходит?

Соискатель ЧжуЧжунвэй:

-Потому что восстанавливается нитронафталин циклогексаном только по левому кольцу, а по правому кольцу – трудно.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Так, еще вопросы. Все что хотели, вызнали. Так. Константин Юрьевич, пожалуйста, Вам слово.

Научный руководитель, д.х.н. Колтунов Константин Юрьевич:

-Добрый день. Чжунвэй у меня был магистрантом два года и четыре года аспирантом. То есть это работа за шесть лет. Я его встретил еще в Харбине, в Китае, он был молодой, горячий.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- А сейчас не молодой?

Научный руководитель, д.х.н. Колтунов Константин Юрьевич:

- Когда он кинулся на работу - в самом начале мы делали очень много поисковых исследований - он проявил громадный энтузиазм, ему было очень интересно. Сейчас он немного остепенился, и в настоящий момент я считаю, что он на самом деле созрел до ученой степени кандидата наук. Все вопросы, которые Вы задали, в принципе, на них можно дать разумные ответы, но Чжунвэй не сразу понимает вопросы на русском языке. И у него багаж предыдущих вопросов, которые ему задавали на предыдущих отчетах. Недавно он защищал аспирантскую работу в университете, там были свои вопросы, и у него, видимо, сбились ориентиры, и здесь он стал отвечать на предыдущие вопросы. Вообще у меня о нем самые хорошие, скажем так впечатления, в плане работоспособности. Он не прост. У него крепкий характер. То есть, он может настаивать на своем. Что мне еще особенно понравилось – то что когда в прошлый год меня не было какое-то время в рабочем состоянии, он пишет мне письмо по e-mail, присылает материалы и спрашивает... Короче говоря, вот эта реакция с нитронафталином – он все сделал полностью, начиная с того, что нашел это вещество на «полке», и реализовал все эти реакции. Мне осталось только написать статью, а Генаеву осталось сделать квантово-химические расчеты. И эта статья, которая вышла в прошлом году в Org. Biomol. Chem. – попала в коллекцию Hotarticles за 2018 год. То есть это в принципе нормальная серьезная работа, которую он выполнил практически самостоятельно. В общем, мне нечего добавить и я призываю голосовать за присуждение Чжунвэю ученой степени кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Хорошо, спасибо. Теперь у нас об организации, в которой выполнялась работа.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-В деле имеется заключение организации, в которой выполнялась диссертация, это Новосибирский государственный университет. [Зачитывается текст Заключения организации; приложен отдельным файлом].

Отзыв ведущей организации, которой является Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова также отмечает, что [зачитывается текст Заключения ведущей организации; приложен отдельным файлом]. По существу диссертации и по ее выводам существенных замечаний нет, однако возникли следующие вопросы:

1. Автор диссертации ограничился изучением реакций производных нафтолов только с бензолом. Вовлечение и других аренов в исследуемые превращения позволило бы существенно расширить синтетический потенциал данного метода.

2. Объясняя расщепление бинола в TfOH, автор работы предлагает механизм, приводящий к образованию катион-радикала 2-нафтола 60 (стр. 52-54). При изучении данной реакции зафиксирован спектр ЭПР, интерпретируемый автором как спектр катион-радикала 2-нафтола. Однако, сигнал в спектре ЭПР представляет собой синглет, тогда как для соответствующего ЭПР спектра катион-радикала 2-нафтола можно ожидать сложного спектра со сверхтонким расщеплением сигнала электрона от нескольких протонов нафтольной системы. Идею об образовании такой частицы можно было бы проверить с помощью регистрации спектра ЭПР независимо генерированного катион-радикала 2-нафтола путем его одноэлектронного окисления по известным литературным методикам, например, диоксидом свинца в хлористом метиле (или с добавкой трифторуксусной кислоты).

3. В литературном обзоре в разделе, посвященном реакциям нитростиролов (стр. 21-23) не рассмотрены превращения этих веществ в такой сильной кислотной системе, как полифосфорная кислота. Данное направление активно и плодотворно разрабатывается в научной группе профессора А.В. Аксенова в Северо-Кавказском федеральном университете (г. Ставрополь). Было бы полезно провести более широкое сравнение превращений нитростиролов в различных кислотных системах. В диссертации автор ограничился рассмотрением реакций нитростиролов только под действием TfOH и $AlCl_3$.

Отзыв подписан директором института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующим кафедрой химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), Васильевым Александром Викторовичем.

Имеется один отзыв на автореферат диссертации, он положительный, подписан с.н.с. Лаборатории исследования процессов в средах повышенной плотности Института катализа СО РАН Чибиряевым Андреем Михайловичем. В отзыве существенных замечаний по существу работы не возникает, тем не менее, имеются следующие вопросы:

1. В ряде реакций замещённых нафталинов происходит частичное деалкилирование, но нет информации, в виде какой молекулы «уходит» C4-углеродный фрагмент. Есть ли какие-либо экспериментальные данные на этот счёт?

2. Схема 1, стр 7. При образовании конечного тетрациклического продукта 6 происходит вторичная циклизация индена 5. Почему при этом образуется продукт симметричного замещения нафталиндиола, а не его регио-изомер по положению 3?

3. Схема 3, стр 9. Автором предполагается, что превращение 15→5 протекает под действием дикатиона 9, и формально эту реакцию можно описать как «дегидрирование» индана 15. Почему этот инден 5 не претерпевает дальнейшего дегидрирования (по CH₂-линкеру) с образованием полностью сопряженной молекулы?

4. Схема 17, стр 22. Когда в условиях реакции образуется смесь кетоксимов 37 и 38, то почему эти оксимы не претерпевают дальнейшей перегруппировки Бекмана в условиях избытка сильной кислоты Льюиса (AlCl₃)?

5. Мне показалось, что сформулированным Выводам не хватает неких обобщающих положений, суммирующих полученные результаты.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Спасибо. Чжу, пожалуйста.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

Ответ на замечания ведущей организации, Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова

1. Ранее на примере реакций нафтолов и других производных нафталина было показано, что если субстрат реагирует с бензолом и циклогексаном, то он реагирует и с такими аренами, как анизол, толуол, ксилолы, хлорбензол, фторбензол, о-дихлорбензол и др., что дает смеси изомерных продуктов. Поэтому мы не стали расширять круг аренов.

2. Генерировать катион-радикал 2-нафтола предлагаемым способом и записать его ЭПР спектр нам не удалось.

3. С замечанием согласны.

Ответ на замечания к автореферату от к.х.н. А.М. Чибирева, Институт катализа СО РАН

1. В случае реакции 2,3-нафталиндиола с циклогексаном реакционная смесь анализировалась после упаривания в вакууме, и данных о структуре уходящего C4-фрагмента у нас нет. В реакции с бензолом мы старались не доводить до деалкилирования, о чем судили по появлению пирокатехина.

2. Мы объясняем это стерическим фактором, а именно – неблагоприятным перивзаимодействием [схема рассмотрена на дополнительном слайде].

3. Мы объясняем это тем, что в условиях реакции инден 5 легко протонируется и в большей степени подвержен внутримолекулярной циклизации [приводится схема на дополнительном слайде].

4. Мы объясняем это мягкими условиями реакции (25 °С).

5. В формате автореферата было решено ограничиться только выводами.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Все, да? Согласны с ответами, принимается? Все понятно. Так, можете присесть, сейчас время оппонентов пришло. У нас оппонентом является Просенко. Да?

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-Да.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Его нет. Но Ольга Анатольевна зачитает его отзыв.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-[Зачитывается отзыв официального оппонента, д.х.н., проф. Просенко А.Е.].

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Чжу, пожалуйста, ответьте на вопросы.

Ответы на замечания официального оппонента, д.х.н. Просенко Александра Евгеньевича, Новосибирский государственный педагогический университет

Редакционные неточности:

1. На с. 7 диссертации, равно как и на с. 5 автореферата, указано, что диссертация изложена «на 104 страницах» (орфография автора сохранена) и не упоминается о наличии в ней приложений, в действительности представленная диссертационная работа содержит 106 страниц и включает одно приложение.

2. На тех же страницах диссертации и автореферата указано, что диссертация включает в себя 5 диаграмм, на самом деле их 6 (на страницах 20, 25, 27, 29, 30 и 35).

3. Как в диссертации, так и в автореферате часть схем имеет номер и название, часть - только номер, у схем на с. 11 и с. 15 автореферата - нет ни номера, ни названия.

4. В нескольких случаях имеют место неточности в нумерации соединений. Так, в таблице 6 (с. 71) структура 94в ошибочно обозначена 9в, на с. 82 соединение 43 обозначено как 18; в автореферате в таблице 2 (с. 12) структура 20 обозначена 29.

5. В синтезах соединений 26 (с. 80), 27 (с. 80) и 43 (с. 82) граммы обозначены буквой g, в то время как в прочих случаях - буквой г.

6. На с. 80 не указана температура плавления полученного образца пирокатехина.

7. В выводе 3 (с. 91 диссертации и с. 23 автореферата) записано «C1,C1'-дипротоирование» вместо «C 1,C1 '-дипротонирование».

Ответ: Со всеми замечаниями по неточностям и опечаткам согласен.

Замечания по существу:

1. На с. 5 указано, что в работе «предложены новые, легко реализуемые и масштабируемые методы синтеза 5,6,7,8-тетрагидропроизводных 1- и 2-нафтолов, 1,2- и 2,3-нафталиндиола, 1-аминонафталина». Между тем, как это следует из экспериментальной части, названные соединения были получены соискателем только в малых количествах (0,78 г нафталиндиола 25 и менее чем по 200 мг прочих соединений) и выделены с использованием колоночной хроматографии. Никаких данных о попытках получения больших количеств указанных производных в диссертации не производится. В этой связи утверждение о легкой масштабируемости предложенных методов синтеза названных производных носит явно декларативный характер.

Ответ: О легкости масштабирования ряда реакций судили на основании общих соображений и предыдущего опыта.

2. При выполнении диссертационного исследования широко применялся метод ЯМР (как для установления структуры полученных соединений и их интермедиатов, так и для определения состава полученных смесей и выходов продуктов). Согласно с. 7 запись рутинных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C была выполнена лично соискателем, как и анализ спектральных данных и структурная идентификация большинства продуктов. Вызывает удивление, почему при этом при обсуждении результатов собственных исследований автор не обсуждает ни одного самостоятельно полученного и расшифрованного спектра, а ограничивается лишь упоминанием единичных сигналов соединений 46 (с. 42), 69 (с. 61), 76, 77 (с. 64) и 90, 91 (с. 69).

Ответ: Большинство продуктов реакций – довольно простые соединения и обсуждение рутинных ЯМР спектров для них представлялось избыточным.

3. При обсуждении поведения бинола в кислотной системе $\text{HSO}_3\text{F-SO}_2\text{ClF-CD}_2\text{Cl}_2$, на основании данных табл. 4 (с. 43) соискатель полагает, что «первоначально образуется О-монопротонированная форма 47, которая переходит в C1 -монопротонированную форму 45». Вместе с тем, из данных, представленных в таблице 4, следует, что уже в начальный момент времени в смеси содержалось 48,2 % катиона 45 и 28,0 % катиона 47, последующее изменение концентраций 45 и 47 происходит довольно медленно. Так, концентрация 47 снижается на ~4% за 0,2 часа и далее ещё на ~13% за последующие 1,5 часа. В этой связи вызывает сомнение, что значительное первоначальное количество

катиона 45 образуется из бинола через 47. Почему автор не допускает возможности параллельного протекания процессов биол—>45 и биол—>47—>45?

Ответ: Пререход 47—>45 хорошо виден на графике[приводятся структуры ионов, схема реакции и кинетические кривые реакции на дополнительном слайде]. Низкая скорость реакции объясняется низкой температурой (-91 °C).

4. На с. 51 читаем: «Органическая часть содержала главным образом исходный биол и 2-нафтол в мольном отношении ~1:1 (суммарный выход >85 %, данные ЯМР ¹H) (схема 38)». С учетом формальной стехиометрии превращения бинола в 2-нафтол, равные молярные количества бинола и 2-нафтола свидетельствуют о превращении 1/3 бинола, однако на схеме 38 указаны конверсия 67% и выход нафтола 42 %. Снять вопросы относительно этих разночтений при прочтении диссертации не удастся, виду отсутствия описания данного превращения в экспериментальной части.

Ответ: В тексте диссертации есть пояснение, что биол при расщеплении дает два продукта примерно в равных количествах – 2-нафтол и олигомер (который не извлекается эфиром, но растворим в ацетоне). С учетом этого, материальный баланс сохраняется и указанные значения верны.

5. На с. 52 утверждается, что при расщеплении бинола образуются дикатионы 58 и 59, однако никаких данных, подтверждающих строение этих ионов, в диссертации не приводится.

Ответ: С замечанием согласны. Однако, спектры ЯМР ионов 58 и 59 с полным отнесением есть в нашей статье: Genaev A.M., Shchegoleva L.N., Salnikov G.E., Shernyukov A.V., Shundrin L.A., Shundrina I.K., Zhu Z., Koltunov K.Yu. J. Org. Chem., 2019, 84, 7238-7243.

6. На с. 57-58 указано, что при термолизе бинола и его диэфира 54 образуется динафтофуран 56, однако ничего не сказано о методе идентификации этого продукта.

Ответ: С замечанием согласны. Динафтофуран 56 был идентифицирован по данным ГХ-МС и ЯМР. Эти данные есть в нашей статье: Genaev A.M., Shchegoleva L.N., Salnikov G.E., Shernyukov A.V., Shundrin L.A., Shundrina I.K., Zhu Z., Koltunov K.Yu. J. Org. Chem., 2019, 84, 7238-7243.

7. В диссертации (с. 6) и в автореферате (с. 5) указано, что результаты диссертационного исследования были представлены на двух научных конференциях, причем на одной из них в трех докладах. Однако материалы данных конференций в списке публикаций соискателя по теме диссертации не представлены ни в диссертации, ни в автореферате.

Ответ: С замечанием согласны. Данные по докладам на конференциях есть в списке моих научных трудов на сайте НИОХ.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Все, да? Есть вопросы?

д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

- Можно? Вопрос возник в связи с замечанием оппонента. Ответьте, пожалуйста, хлористый алюминий в циклогексане растворяется или нет?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

- Нет.

д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

- Нет. А после добавления субстрата, с которым проводите реакцию – растворяется или нет хлористый алюминий?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

- Трудно растворяется.

д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

- Да, плохо растворим. По этой причине у меня есть сомнение, что можно эту реакцию масштабировать. У вас постоянно в реакционной массе будет хлористый алюминий в твердом состоянии.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Вот. В связи с этим у меня тоже вопрос. Замечание было о возможности масштабирования. А были ли какие-то эксперименты, которые могли бы ответить на этот вопрос? Про масштабирование. Вот Вы делаете какой-то вывод, надо иметь какие-то данные. То есть не просто голословные утверждения на основе общих соображений. Вот делали какие-то опыты.... Затрудняетесь. Константин Юрьевич, пожалуйста.

Научный руководитель, д.х.н. Колтунов Константин Юрьевич:

По поводу масштабирования. Циклогексан дешев, хлористый алюминий – дешев. При нагревании до 100-110 градусов реакционная смесь разделяется на два жидких слоя, где нижний – это расплав комплекса субстрата с хлоридом алюминия, и система становится полугомогенной, что позволяет масштабировать такие реакции. В 2008 году мы получили патент на похожую реакцию для изомерных гидроксинафталинов – там были большие загрузки и, я думаю, что нет никаких ограничений для увеличения загрузок до килограммов и даже больше.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Вы солидарны с ответом Вашего научного руководителя?

Соискатель Чжу Чжунвэй:

- Да.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Так, все, да? Теперь у нас следующий оппонент, он присутствует. Пожалуйста.

Официальный оппонент, к.х.н. Барабанов Игорь Иванович:

-Отзыв Барабанова И.И. (текст прилагается).

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Отвечаем на вопросы.

Соискатель Чжусу Чжунвэй:

Ответы на замечания официального оппонента, к.х.н. И.И. Барабанова, Институт химической кинетики и горения СО РАН

1. Во введении диссертационной работы, на мой взгляд, не достаточно глубоко раскрыта практическая значимость нафталинов и конденсированных полициклических ароматических углеводородов в целом для науки и техники и, как следствие – не очень ярко выражена актуальность выбранной темы.

Ответ: Производные нафталина действительно широко применяют на практике в различных областях, поэтому мы ограничились лишь некоторыми, более известными нам приложениями.

2. В главе «Обсуждение результатов» автор должен был везде привести полные номенклатурные названия синтезированных соединений как в главе «Экспериментальная часть».

Ответ: Полные названия соединений приведены в экспериментальной части. На наш взгляд, общая часть от этого не пострадала.

3. На мой взгляд, глава «Экспериментальная часть» могла выглядеть лучше, если бы подразделы этой части диссертации имели конкретные химические названия.

Ответ: У нас разделы экспериментальной части соответствуют разделам общей части для удобства поиска данных.

4. В диссертации отсутствует информация о том, как и на каком приборе регистрировались ИК-спектры.

Ответ: С замечанием согласны. Прибор - Bruker Vector-22.

5. Во введении диссертации имеется фраза об использовании в ходе работы элементного анализа. Однако, в главе «Экспериментальная часть» данные элементных анализов отсутствуют. Нет на этот счет информации и в других частях работы. Таким образом, совсем не ясно, для каких целей автор применял элементный анализ.

Ответ: С замечанием согласны. Для ряда новых соединений мы использовали элементный анализ наряду с масс-спектрами высокого разрешения. В экспериментальной части оставили только последнее.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Спасибо. Следующее у нас что. Дискуссия. Пожалуйста, в рамках дискуссии. Пожалуйста, Вячеслав Евдокимович.

д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

-Сегодня мы заслушали, на мой взгляд, интересную и довольно сложную работу. Диссертанту удалось расширить знания и проникнуть в глубину реакционной способности дикарионных структур. Как уже говорилось здесь, с помощью вот такого подхода удалось разработать интересные синтетические аспекты изучаемых реакций. Конечно, то количество статей, которое опубликовано, и где – этим можно только гордиться. По ВАК-овскому опыту я знаю, что вот такое количество статей в кандидатской диссертации – это редкий случай. Поэтому учитывая вот это все, учитывая, как диссертант держался и отвечал на вопросы – настолько, насколько он смог, то конечно, мне кажется, что работа его заслуживает присуждения кандидатской степени. Я должен сказать, что, по-видимому, ему было очень непросто, учитывая необходимость изучения русского языка и знания и изучения английского, поскольку очень много публикаций в зарубежных журналах, в которые надо посылать статьи на английском языке. Поэтому я считаю, что соискатель вполне заслуживает искомой степени кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Спасибо. Еще кто желает выступить? Нет, да. Ну, давайте я скажу. У меня, безусловно, тоже нет никаких сомнений, что диссертация замечательная, диссертант и диссертация полностью отвечают требованиям. Единственное сомнение в том – правильно ли мы сделали по замечанию из педуниверситета, когда обсуждаются ЯМР спектры, которые он писал, обсуждается единичный сигнал из ЯМР спектра, а не полностью спектр. Он ответил так, что это в статьях есть. Но надо учитывать, что диссертация – это квалификационная работа, в которой диссертант должен показать свое умение, свое знание и владение материалом. Почему-то Вы себя, в смысле – диссертацию – обеднили этим. Тем более, никаких ограничений по объему нет. Поэтому вот такое у меня сомнение и замечание. Но еще раз говорю, что мне понравилось соответствие и формы и содержания. Написано замечательно. Ну, понятно, что здесь и руководители потрудились, это понятно. Но, в общем, соответствие и качества исследования и значимости его. И еще одно, на будущее, поскольку надеюсь, что человек не заканчивает работу на этом, что в дальнейшем, все утверждения, которые выносятся или произносятся, должны быть

доказаны. Масштабирование – значит показать возможность масштабирования. Я не буду все перечислять ряд других такого типа замечаний. Это надо делать. Поэтому я желаю Вам для дальнейшего совершенствования и развития вот эти замечания учесть. Надеюсь, если Вы будете продолжать и приедете к нам с докторской диссертацией, не знаю - как в Китае - приняты докторские диссертации после кандидатской? Да? Вот и приезжайте и на блестящем русском языке нам все расскажете. ... Все, еще кто-то хочет выступить? Что у нас следующее?

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-Заключительное слово.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Итак, заключительное слово.

Соискатель Чжу Чжунвэй:

Заклучительное слово.

- Я хочу поблагодарить моего руководителя – Константина Юрьевича, он действительно мне сильно помог. Я также хочу поблагодарить соавторов публикаций – сотрудников Института органической химии (НАОХ СО РАН) - к.х.н. Генаева А.М., с.н.с. Сальникова Г.Е., к.х.н. Шернюкова А.В., д.х.н. Щеголеву Л.Н., д.х.н. Шундрина Л.А., к.х.н. Шундрину И.К., доц. Осташевскую Л.А. Я также хочу поблагодарить сотрудников кафедры органической химии НГУ за помощь и поддержку. Спасибо большое.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

-Все? Спасибо.

- Выборы в счетную комиссию, так, Макаров, Малыхин, Шульц. Пожалуйста, кто за то, чтобы утвердить такую комиссию? Кто против? Воздержался? Принимается. Комиссию прошу приступить к работе.

д.х.н. Макаров А.Ю.:

-Протокол заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом. Состав избранной комиссии: Макаров, Малыхин, Шульц. Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу о присуждении Чжу Чжунвэй ученой степени кандидата химических наук. Состав диссертационного совета утвержден в составе 21 человек. Присутствуют у нас 17 членов диссертационного совета, в том числе по профилю – 17. Роздано бюллетеней – 17, осталось не розданных – 4. В урне для голосования оказалось 17. Из них, «за» – 17, «против» – нет, недействительных – нет.

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Кто за то, чтобы утвердить результаты голосования? Против? Воздержались? Нет. Все, приняли единогласно. Чжу, поздравляю Вас с блестящей защитой, с замечательным результатом. Желаю Вам дальнейших успехов и в работе и в жизни (аплодисменты).

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н. Лузина О.А.:

-Мы должны принять заключение диссертационного совета по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук о присуждении Чжу Чжунвэю ученой степени кандидата химических наук. [Зачитывается текст заключения]

Председатель диссертационного совета, профессор, д.х.н. Григорьев И. А.:

- Кто за то, чтобы утвердить заключение? Кто против? Кто воздержался? Опять единогласно. Ну что поделаешь, все, мы выполнили программу. Пожалуйста, спасибо за работу.

Председатель диссертационного совета Д003.049.01

Д.х.н., профессор

Ученый секретарь диссертационного совета Д003.049.01

Д.х.н.

