

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Синельниковой Марины Анатольевны**
«Ацидолиз эпихлоргидрина бензойными кислотами в условиях катализа органическими основаниями», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Функционализация эпихлоргидрина является предметом пристального внимания химиков-органиков и широко обсуждается в научной литературе, вместе с тем имеется лишь ограниченное количество работ, посвященных реакции эпихлоргидрина (ЭХГ) с ароматическими карбоновыми кислотами. Эти реакции играют важную роль в синтезе мономеров эпоксидных смол и в целом ряде биохимических процессов. В связи с этим, диссертационная работа Синельниковой М.А., посвященная изучению ацидолиза эпихлоргидрина бензойными кислотами, является актуальной и практически значимой.

Автором изучены кинетические закономерности нуклеофильного раскрытия оксиранового цикла ароматическими карбоновыми кислотами, установлено влияние целого ряда факторов – температуры, структуры реагентов и катализаторов – на скорость и региоселективность реакции. Установлено, что константы скорости реакции ЭХГ с бензойными кислотами невелики, проведен направленный поиск катализаторов. Доказано, что эффективными катализаторами ацидолиза ЭХГ являются галогениды и карбоксилаты тетраалкиламмония, им немного уступают в каталитической активности третичные амины. Детализирована кинетическая схема реакции, на основе изучения температурной зависимости константы скорости ацидолиза ЭХГ определены активационные характеристики процесса.

Впервые по результатам квантово-химических расчетов оценены направления атаки нуклеофила на цикл ЭХГ, установлен маршрут реакции, сделан вывод о том, что раскрытие оксиранового цикла идет по S_N2 -механизму. Детализирован механизм катализа реакции как механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой.

Достоверность полученных соискателем результатов не вызывает сомнения, т.к. в работе использован широкий спектр экспериментальных методов, включающий элементный анализ, методы ^1H ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии, потенциометрию и др. Работа прошла апробацию на международных научных конференциях, по материалам исследования опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК, получено 2 патента.

По тексту автореферата имеются 3 замечания.

1. Согласно выводу № 4 автором «установлено наличие энтальпийно-энтропийного компенсационного эффекта, оценена изокINETическая температура», однако, в тексте автореферата эти данные отсутствуют, в таблицах приведены только активационные характеристики изученных реакций. В связи с этим, не понятно, можно ли было экспериментально проверить достижение изокINETической температуры?
2. В таблице 8 (с. 13) указаны разные температуры в обозначении $\Delta G^\ddagger$: в заголовке таблицы – 353 К, а в правом столбце – 333 К. Как правильно?
3. Из текста автореферата неясно, какие подходы использовал автор при квантово-химическом моделировании механизма ацидолиза ЭХГ и какой программный пакет был использован?

