

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Яштулов Николай Андреевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений им. Воюцкого С.С. Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета (РТУ МИРЭА), согласен выступить официальным оппонентом диссертационной работы **Лялина Бориса Васильевича «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза»**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия в Диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., зав. кафедрой наноразмерных
систем и поверхностных явлений

Н.А. Яштулов



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Лялина Бориса Васильевича на тему
«Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза» представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Яштулов Николай Адреевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Год защиты диссертации	2012
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	МИРЭА – Российский технологический университет
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений имени Воюцкого С.С.
Почтовый индекс, адрес	119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
Телефон	+7 916 734 3986
Адрес электронной почты	yashtulovna@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Melnikov P.V., Alexandrovskaya A.Yu., Naumova A.O., Popova N.M., Spitsyn B.V., Zaitsev N.K., Yashtulov N.A. Modified nanodiamonds as a means of polymer surface functionalization. From fouling suppression to biosensor design // Nanomaterials. 2021. Том 11, Выпуск 11. Р. 2980 2. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 642-651. 3. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Слепченко Г.Б., Яштулов Н.А. Установка для производства нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 4. С. 85-88. 4. Антропов А.П., Зайцев Н.К., Рябков Е.Д., Яштулов Н.А., Мудракова П.Н. Химико-технологический подход к созданию нановорсистых (ультрадисперсных) каталитически активных материалов // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 2. С. 105-112. 5. Янькова Т.В., Мельников П.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Хемилюминесцентные реакции люминола и n-октиллюминола с гипохлоритом в неионогенных

	поверхностно-активных веществах // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 90-97. 6. Yashtulov N.A., Zaitsev N.K., Lebedeva M.V., Patrikeev L.N. New polymer-graphene nanocomposite electrodes with platinum-palladium nanoparticles for chemical power sources // Express Polymer Letters. 2019. Т. 13. № 8. С. 739-748. 7. Melnikov P.V., Kozhukhova A.E., Naumova A.O., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K. Optical analyzer for continuous monitoring of dissolved oxygen in aviation fuel and other non-aqueous media // International Journal of Engineering, Transactions B: Applications. 2019. Т. 32. № 5. С. 641-646. 8. Лебедева М.В., Антропов А.П., Рагуткин А.В., Яштулов Н.А. Нанозлектрокатализаторы на основе палладия для топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты // Computational Nanotechnology. 2019. Т. 6. № 3. С. 104-107. 9. Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Флид В.Р. Металлополимерные нанокомпозиты с углеродными наполнителями для каталитического окисления муравьиной кислоты // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 4. С. 482-487. 10. Рябков Е.Д., Крапивко А.Л., Мартынов Л.Ю., Рагуткин А.В., Зайцев Н.К., Яштулов Н.А. Определение глюкозы в водных растворах методом вольтамперометрии на медном квазимикроэлектроде // Chemical Bulletin. 2018. Т. 1. № 2. С. 38-44. 11. Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Мясникова Н.В., Рагуткин А.В., Флид В.Р. Каталитическая активность биметаллических полимерных нанокомпозитов Pt-Pd в реакции окисления муравьиной кислоты // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. № 3. С. 474-478. 12. Ибрагимов Д.А., Камиль О.М., Янькова Т.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Влияние поверхностно-активных веществ на хемилюминесцентную реакцию люминол-пероксид водорода // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 6. С. 71-76.
--	---

Официальный оппонент,
д.х.н., профессор,
зав. кафедрой наноразмерных
систем и поверхностных явлений



Н.А. Яштулов



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Лялина Бориса Васильевича

«Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

1.4.3. – Органическая химия

К одной из основных задач современной синтетической химии следует отнести разработку принципиально новых подходов и совершенствование традиционных подходов получения функциональных органических соединений. В целом ряде случаев процессы органического электросинтеза в отличие от традиционных химических методов синтеза практически важных органических соединений являются селективными, малоотходными, экологически чистыми, экономичными, более перспективными для промышленного внедрения. Применение методов «парного» электролиза дает возможность решать эти проблемы за счёт изменения механизмов химического синтеза на электрохимические. Диссертационная работа Лялина Б.В. посвящена разработке оригинальных методов получения органических веществ, представляющих **практический интерес**. Совершенствование электрохимических подходов, разработка экологических и эффективных способов синтеза практически важных продуктов или их прекурсоров без сомнений является **актуальной** задачей органической химии.

Каждой из первых трех глав диссертации предшествует **обзор** литературных данных, поскольку главы отличаются как природой объектов исследования, так и типом изученных реакций. Представленный таким образом материал способствует более адекватной оценке полученных в данной работе результатов.

Цель работы заключалась в разработке новых, эффективных и экологически чистых методов окислительного электросинтеза в условиях «парного» электролиза практически важных органических соединений, в частности: 4-галогенпиразолов, алифатических *N*-хлораминов, натриевых солей *N*-хлорамидов аренсульфокислот, сульфенамидов, 1,2-диазиридинов, гидразина, фенилгидразина, моно- и дикарбоновых органических кислот, ароматических азосоединений.

Можно заключить, что поставленная задача в диссертации успешно решена. Изучены закономерности электрохимического галогенирования (хлорирования, бромирования и иодирования) пиразола и его производных в водных растворах галогенидов металлов (NaCl, NaBr, KI) для разработки удобных, малоотходных способов синтеза 4-галогенпроизводных пиразолов. Развита **новые** представления о механизме галогенирования пиразолов и установлен ряд закономерностей, которые можно использовать и при проведении химического синтеза 4-галогенпиразолов.

Выполнен комплекс исследований, отличающихся принципиальной **новизной** по эффективному электросинтезу *N*-хлораминов. Осуществлена серия оригинальных разработок по количественному получению ряда первичных и вторичных *N*-хлоралкиламинов, исследованы закономерности протекания этих процессов.

Развита методология электрокаталитического окисления спиртов и карбонильных соединений на Ni аноде в водном щелочном растворе с использованием NiO(OH) в качестве редокс-медиатора, непрерывно регенерируемого в процессе электролиза. **Впервые** предложены удобные, легко масштабируемые, методы электрохимического получения адипиновой, глутаровой, (гет)арил(окси)алкановых и пиразолкарбоновых кислот, применяемых при получении полимеров, пластификаторов, лекарственных препаратов и душистых веществ. Впервые разработан эффективный метод электрокаталитического синтеза азо(гет)аренов окислением ароматических аминов используя NiO(OH) в качестве редокс-медиатора. Азо(гет)арены

используют для получения фармацевтических препаратов, органических красителей, в органическом синтезе и в качестве энергоемких соединений.

Практическая значимость диссертации. Осуществлен практически важный комплекс разработок по электрогалогенированию пиразолов. Предложены экологически чистые, более **эффективные**, чем их химические аналоги, методы электросинтеза 4-галогенпиразолов. Эти соединения **широко используются** в качестве реагентов в органическом синтезе, а также ключевых полупродуктов синтеза **лекарственных препаратов, гербицидов, инсектицидов.**

Предложены новые высокоэффективные способы электросинтеза широко используемых в медицине, органическом синтезе, а также в различных **областях техники**, натриевых солей *N*-хлорамидов аренсульфокислот. Опираясь на информацию по имеющемуся химическому производству этих веществ, разработаны технологическая схема, и лабораторный регламент электрохимического получения хлорамина Б. Предлагаемый диссертантом метод получения указанного выше соединения включает стадии электрогенерации хлора и щелочи, получения соли *N*-хлорамида бензолсульфокислоты, выделения целевого продукта и очистку отработанных водных растворов NaCl от органических примесей. Применение очищенных водных растворов NaCl на стадии получения хлора и щелочи делает разработанный **метод малоотходным**, что является значительным преимуществом перед химическим.

Осуществлен комплекс исследований по использованию полученных электрохимическим путем *N*-хлоралкиламинов в синтезе **практически важных** продуктов: 1,2-диазиридинов (используют в качестве **лекарственных препаратов, компонентов ракетного топлива**, полупродуктов в синтезе пестицидов и гетероциклических соединений), гидразина и фенилгидразина, бензотиазолсульфенамидов (ускорители вулканизации каучуков). Важно отметить, что автором показана возможность повторного использования отработанных водных растворов хлорида натрия в

этих процессах без заметного снижения выхода целевых продуктов. Это обеспечивает экологическую привлекательность разработанных диссертантом процессов. Заметим, что в целом все рассмотренные направления исследований диссертационной работы характеризует принципиальная новизна, а их результаты обладают **фундаментальной и прикладной значимостью**.

Материалы данной диссертации представляют интерес для химиков-органиков, занимающихся разработкой стратегии и тактики создания эффективных и экологически чистых методов синтеза практически полезных веществ или их прекурсоров, изучением механизмов химических реакций (химический факультет МГУ, ИОХ им Н.Д. Зелинского РАН, Волгоградский государственный технический университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургский государственный технологический университет, Казанский государственный университет, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

Достоверность и обоснованность полученных результатов и сделанных выводов не вызывает каких-либо сомнений. С особой тщательностью во всех реакциях определяли состав конечных смесей веществ методом ЯМР ^1H спектроскопии, что дало возможность глубже изучить протекание процессов. Там, где это было необходимо, строение веществ доказано методами ЯМР ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа. Принципиальных замечаний у оппонента не возникло. Имеется лишь ряд предложений в виде замечаний, учет которых мог бы в большей степени подчеркнуть достоинства диссертационной работы.

1. Некоторые схемы в диссертации имеют слишком мелкий текст, что затрудняет восприятие материала.

2. Автор часто детально описывает подробности проведения исследуемых реакций. Достаточно выделить главные закономерности и сослаться на опубликованные статьи.

3. В первых трёх главах представляется более наглядным привести примеры экспериментальных данных в виде реальных спектров, аналитических зависимостей, графиков (ЯМР, масс-спектрометрии, элементного анализа).

Замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Лялина Б.В. Диссертация хорошо структурирована и оформлена, ясно изложена. **Личный вклад** соискателя в разработку научной проблемы и **научная новизна** выводов подтверждаются публикациями в рецензируемых периодических изданиях из перечня ВАК РФ и участием во всероссийских и международных научных конференциях. Приведенные многочисленные экспериментальные данные, полученные лично автором, и авторские публикации позволяют сделать вывод о **репрезентативности** эмпирического материала.

Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают **содержание** диссертационной работы. Общая оценка **содержания** диссертационной работы в области экспериментальных исследований, **достоверности выводов**, сформулированных в диссертации, позволяет сделать вывод о высокой научной квалификации соискателя.

Анализ вышеизложенного позволяет заключить, что диссертация **Лялина Бориса Васильевича** является **завершенной** научно-исследовательской работой, в которой поставлены и решены **актуальные задачи органической химии**.

Лялиным Борисом Васильевичем развито весьма перспективное научное направление. По материалам работы опубликована 31 статья, а также получено одно авторское свидетельство. Все полученные результаты представляют, несомненно, научный интерес.

На основании изложенного выше можно утверждать, что по актуальности, выполненному объему, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности диссертационная работа «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях

«парного» электролиза» соответствует требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК (утвержденным постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в редакции №335 от 21.04.2016) предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор – Лялин Борис Васильевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Отзыв составил

доктор химических наук, профессор,
зав. кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений
имени Воюцкого С.С. Института тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова МИРЭА – Российский технологический университет
(РТУ МИРЭА)



Яштулов Николай Андреевич

119571, РФ, г. Москва, пр. Вернадского, 86
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

Тел.: +7 (916) 734-39-86

e-mail: yashtulovna@mail.ru

