

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию НИКОНОВОЙ ВАЛЕНТИНЫ СЕРГЕЕВНЫ
«АЛКЕНИЛ-И АЛКИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ СУЛЬФИДЫ НА ОСНОВЕ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОФИЛОВ И S-
НУКЛЕОФИЛОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Сераорганические соединения на протяжении десятилетий являются горячей темой для исследований; они повсеместно встречаются в живой природе, лекарственных препаратах, материалах для различных сфер применения, и широко используются в органическом синтезе. Особый интерес, в том числе и в ряду сераорганических соединений, всегда представляют полифункциональные производные, в частности галогензамещенные ненасыщенные сульфиды. Они могут вступать в разнообразный круг химических трансформаций, таких как реакции присоединения по кратной связи, процессы окисления атома серы, реакции элиминирования и замещения атома галогена. Такая множественная реакционная способность галогеналкенилсульфидов может быть рационально использована при получении труднодоступных органических производных серы, содержащих олефиновые, алленовые и ацетиленовые функциональные группы, но не только, и представляющих интерес в качестве высокоактивных реагентов в практике органического синтеза. Помимо этого в копилку актуальности данной работы вносит свой вклад и то, что галогензамещенные ненасыщенные сульфиды могут быть получены путем взаимодействия сульфанирующих реагентов (элементарная сера, доступные S-нуклеофилы) с ненасыщенными галогенсодержащими электрофилами, служащими отходами ряда многотоннажных хлорорганических производств, такими как дихлорпропены, винилиденхлорид и 1,4-дихлорбутин-2. Их рациональная переработка открывает путь к новым относительно дешевым и высокоценным в синтетическом плане серосодержащим продуктам.

Весомый вклад в разработку способов получения и изучение сераорганических соединений внесли, и вносят работы, проводимые в Сибирском отделении Российской академии наук, в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Совокупность полученных результатов, их высокая научная ценность позволяет отнести Институт к числу ведущих мировых центров в обсуждаемой области, и, в целом, в области синтеза элементоорганических соединений. Валентина Сергеевна Никонова, работа которой представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук, является без сомнения достойной воспитанницей Сибирской школы химиков Иркутского

института химии. Валентина Сергеевна поставила перед собой задачу разработать методы получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с тиомочевинной, а также с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{основание}$ на серу или диорганилдисульфиды. Свое поисковое исследование В.С. Никонова выражает следующим алгоритмом: изучить сульфанирование галогеналкенов и галогеналкинов (2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена, 1,4-дихлорбут-2-ина) элементарной серой или органическими (поли)сульфидами в системе $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{основание}$, разработать подходы к получению ненасыщенных сульфидов на основе органилизотиуриониевых солей, исследовать возможность получения ацетиленовых и полиненасыщенных сераорганических соединений на основе 2-хлорпропенилсульфидов.

Со всеми задачами Валентина Сергеевна успешно справилась. В работе получены фундаментальные знания о путях превращений ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов при взаимодействии с S-нуклеофилами, генерируемыми *in situ* действием основно-восстановительной системы $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{основание}$ на элементарную серу и диорганилдисульфиды, что позволило разработать эффективные методы получения широкого ряда алкенил- и алкинилзамещенных, а также полиненасыщенных и гетероциклических сераорганических производных. Если характеризовать работу в целом, то полученные в ней результаты носят пионерский характер в области химии сераорганических соединений, они дают толчок новым направлениям развития химии этого класса субстратов, создают предпосылки их практического применения.

Рецензируемая диссертация имеет стандартное формальное построение: введение (с постановкой задачи исследования), литературный обзор, изложенный почти на 30 стр. и посвященный синтезу ацетиленовых сульфидов, обсуждение собственных результатов, состоящее из нескольких разделов, экспериментальная часть и выводы. Общий объем диссертации 130 страниц, список цитируемой литературы содержит 211 ссылок.

Заслуживает похвалы то, что в литературном обзоре проведен анализ публикаций, касающихся только алкинилсульфидов, поскольку из всех непредельных сульфидов, по которым имеются обзорные работы, именно алкинилсульфиды требовали свежих и тематических обобщений. Подытоживает обзор вывод о том, что в синтезе ацетиленовых сульфидов наибольшее распространение получили подходы, основанные на процессах элиминирования, что позволило соискательнице утвердиться во мнении о перспективности разработки эффективных методов получения ацетиленовых сульфидов с использованием доступных хлорорганических соединений, особенно таких, которые

представляют собой отходы многотоннажных хлорорганических производств. Структура обзора хорошо продумана; по причине своей полноты и хорошей проработки литературных данных, анализу синтетических процедур он, безусловно, будет широко востребован химиками, работающими в области синтеза ацетиленовых производных элементоорганических соединений.

Основная часть диссертационной работы В. С. Никоновой посвящена изложению и обсуждению результатов, которые были получены автором при решении поставленных задач. Эта часть диссертации весьма содержательна и информативна. Здесь уместно коротко перечислить основные результаты диссертанта в области синтеза сераорганических соединений. Так, автором разработаны эффективные подходы к получению целого круга алкенил- и алкинилзамещенных, а также полиненасыщенных и гетероциклических сераорганических производных на основе реакций 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена, винилиденхлорида, 1,4-дихлорбут-2-ина с S-нуклеофилами и S, S'-динуклеофилами, эффективная генерация которых достигалась *in situ* действием NH_2NH_2 на серу или диорганилдисульфиды в присутствии основания. В результате работы открыты простые методы получения серосодержащих реагентов – бис(хлорпропенил)сульфидов и бис(хлорпропенил)дисульфидов из 1,3-дихлорпропена или 2,3-дихлорпропена и элементарной серы. Найдено, что винилиденхлорид при взаимодействии с K_2S , генерированным *in situ* из серы действием NH_2NH_2 в присутствии KOH , превращается в 1,4-дитиин. Впервые показана возможность получения широкого ряда сульфидов и селенидов, в том числе аллильных, алленильных, ацетиленовых производных, а также бисорганилхалькогенидных производных путем халькогенирования 2,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорпропена в системе $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$. Разработаны подходы к получению ненасыщенных сераорганических соединений циклического и линейного строения, содержащих хлорпропенильные и алленильные группы на основе систематически исследованных домино-реакций 2,3-дихлор-1-пропена и 1,3-дихлорпропена с алкандитиолятами. Изучено поведение ряда 2-хлорпроп-1-ен-3-ил сульфидов в реакции дегидрохлорирования, при этом продемонстрирована возможность миграции двойной связи в хлорпропенильном фрагменте из терминального в интернальное положение, найдены условия для синтеза 1-(органилсульфанил)пропинов. Продемонстрирована возможность получения галогензамещенных полиненасыщенных сульфидов, содержащих в структуре трихлорциклопропильный фрагмент, на основе дихлоркарбенилирования ряда хлорпропенилсульфидов. Показано, что внедрение дихлоркарбена с удлинением углеродной цепи происходит селективно со стороны хлорпропенильной группы, при этом образование циклопропенильного фрагмента

реализуется селективно за счет терминальной галогенвинильной группы предполагаемого промежуточного сульфанилзамещенного диена.

В ряду синтезированных соединений выявлены таковые, обладающие полезными для их практического применения свойствами. Так, автором получен патент на изобретение, согласно которому изотиуруриновые соли, синтезированные на основе 2,3-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена и 1,4-дихлорбут-2-ина, являются полезными добавками в электролиты, улучшающими качество защитно-декоративных никелевых покрытий при гальваническом никелировании.

Представленную работу отличает также тщательный подход к описанию синтетических процедур. Экспериментальная часть содержит детальное описание методов синтеза и характеристик целого ряда новых органических халькогенидов, полностью охарактеризованных комплексом современных методов доказательства строения органических соединений – спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, элементного анализа. Автором проделана обширная синтетическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической проработки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 14 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу научного цитирования Web of Science, тезисов пяти докладов на всероссийских и региональных конференциях; получен патент на изобретение. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Помимо редко встречающихся опечаток и неудачных выражений по содержанию рецензируемой работы возникли следующие замечания.

1. Первый вопрос касается взаимодействия серы с гидразином. Чем обусловлено то, что в присутствии моноэтаноламина взаимодействие серы с гидразином приводит к образованию исключительно дисульфид-анионов, тогда как в присутствии щелочи можно провести восстановление серы до моносульфид анионов? В чем специфическая роль моноэтаноламина, можно ли вместо него использовать другие органические основания?

2. Любопытно, почему 1-фенилселанил-3-хлорпроп-1-ен менее склонен к аллильной перегруппировке по сравнению с серосодержащим аналогом? Каковы тенденции для аналогов в пределах всей группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева?
3. В выводе 4 вместо “характер продуктов реакции” правильнее было бы сказать “состав продуктов реакции”; кроме того в этом же выводе отсутствует запятая после причастного оборота.
4. Без каких-либо объяснений автор приводит элементные анализы с расхождением по содержанию углерода между найденным и рассчитанным значениями, существенно превышающим допустимое.

Представленная работа заслуживает наивысшей оценки; без сомнения она вносит существенный вклад в развитие химии алкенил-и алкинилзамещенных сульфидов. Данная работа полностью соответствует современным требованиям ВАК России; она содержит обоснованную актуальность, научную и практическую значимость, обладает новизной, а полученные результаты вносят ценный вклад в развитие органической химии. Поэтому считаю, что диссертационная работа В. С. Никоновой соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., и ее автор заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Заместитель директора по науке,
заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук

д.х.н.

Е. В. Третьяков

Контактные данные:

Третьяков Евгений Викторович

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д.9

Тел.: +7-383-330-91-71

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

12 октября 2018 г.

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова заверяю
ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н. Федор Р.А. Бридкин

