

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

д.т.н., проф. Дьяконов Александр Анатольевич



«07» октября 2018 г.

ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу
НИКОНОВОЙ Валентины Сергеевны «Алкенил- и алкинилзамещенные
сульфиды на основе ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и
S-нуклеофилов», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая
химия**

Органические соединения серы давно завоевали прочные позиции в органической химии. Они широко используются в медицине, сельском хозяйстве и различных областях техники. Дополнительное присутствие в молекулах сераорганических соединений двойных или тройных углерод-углеродных связей существенно расширяет их потенциал практического применения, особенно в направлении развития органического синтеза. В связи с этим **актуальность** исследований, направленных на создание новых методов получения ненасыщенных сульфидов и их функциональных производных, изучение их важнейших химических свойств, не теряет своего значения, даже несмотря на бурный прогресс в химии органических соединений серы. Развитие данного направления исследований непосредственно связано с созданием новых, труднодоступных при использовании других методов биологически активных веществ (а в дальнейшем новых лекарственных препаратов и пестицидов), перспективных материалов и вспомогательных реагентов. Важно, что исследования в данной области органической химии базируются на применении доступных реагентов, поставляющих основные блоки для построения новых молекул, причем большая часть реагентов, используемых в работе Никоновой В.С., относится к многотоннажным отходам химической и нефтехимической промышленности.

Результаты, полученные в диссертационной работе, **способствуют дальнейшему развитию** не только синтетической органической химии, но и тесно связаны с формированием и укреплением некоторых новых тенденций в теоретических воззрениях на протекание органических реакций и строение многофункциональных органических молекул. Особенностью большинства использованных галогенсодержащих электрофилов является наличие в их

молекулах связи $Cl-C_{sp^2}$, которая, как хорошо известно, существенно понижает реакционную способность атома хлора. Из сопоставления реакционной способности 1,3-дихлорпропена и его простейшего изомера – 2,3-дихлорпропена выявлена важная закономерность изменения направления реакций с серосодержащими нуклеофилами в зависимости от положения хлора при двойной связи. В случае использования 2,3-дихлорпропена реакции с дифенил- и дибензилдисульфидами протекают как последовательность превращений, приводящих к 1,2-дисульфанилзамещенным пропенам, в то время как 1,3-дихлорпропен дает 1,3-дизамещенные продукты, хотя можно было ожидать образование одинаковых структур, являющихся результатом последовательности реакций: замещение, элиминирование, присоединение. В ходе этих исследований Никоновой В.С. выявлены условия, обеспечивающие достаточно селективное образование каждого из продуктов домино-реакций и сопоставлена реакционная способность используемых нуклеофилов, включая селен- и теллурсодержащие аналоги. Важно отметить, что в реакции с элементарной серой в системе гидразингидрат основание (генерирование дисульфид анионов) изомерные дихлорпропены ведут себя одинаково. Их направление реакций – образование моно- или дисульфида в обоих случаях зависит от природы сопутствующего основания.

Интересным с синтетической точки зрения фактом является обнаружение формирования достаточно уникальной молекулы 1,4-дитиона в реакции винилиденхлорида с серой в системе гидразингидрат–КОН.

При использовании 1,4-дихлорбутина-2 автором установлена возможность получения полиненасыщенных серосодержащих структур, при этом отмечено более селективное образование ениновых молекул с концевой тройной связью, что является нетривиальным результатом.

Использование биснуклеофильных серосодержащих реагентов позволило Никоновой В.С. получить полиненасыщенные линейные или ненасыщенные циклические серосодержащие структуры. При этом выявлено как влияние строения исходного дихлорпропена, так и влияние размера биснуклеофильной частицы на характер образующихся продуктов.

В качестве нуклеофильного реагента в реакции с ненасыщенными хлорсодержащими электрофилами использована также тиомочевина, применение которой позволило получить соответствующие ненасыщенные изотиурониевые соли, насыщенные представители которых широко используются в синтезе разнообразных сераорганических соединений. В работе также использован синтетический потенциал полученных изотиурониевых солей. На их основе синтезированы разнообразные ненасыщенные сульфиды, перспективные для построения биологически активных молекул (алкенилсульфанил)пиримидинов. В ходе получения сульфидов была разработана специальная методика, согласно которой предотвращается контакт образующихся продуктов с основанием, и таким образом отсутствует возможность протекания процессов

дегидрохлорирования. Соответствующие сульфиды были получены с выходом до 93%.

В работе представлены яркие примеры использования синтетического потенциала полученных сульфидов, содержащих хлорпропенильную группировку. Путем использования твердофазного дегидрохлорирования показана возможность синтеза пропинильных сульфидов, содержащих тройную связь при атоме серы. При дихлоркарбенилировании хлорпропенилсульфидов обнаружена достаточно уникальная последовательность превращений, которая включает внедрение дихлоркарбена в пропенильную цепь, дегидрохлорирование образовавшегося продукта и дихлорциклопропанирование терминальной двойной связи, что приводит к образованию двух геометрических изомеров хлорированных циклопропилзамещенных винилсульфидов. Представленный механизм столь сложного процесса достаточно обоснован.

Практическая ценность работы заключается не только в перспективах использования полученных соединений, но и в конкретном использовании синтезированных ненасыщенных изотиуруниевых солей в качестве реагентов-блескообразователей, добавляемых в электролит для гальванического получения блестящих никелевых покрытий.

Представленные в работе результаты и выводы хорошо обоснованы. Их достоверность базируется на использованной современной методологии органического синтеза, на применении современных методов исследования строения органических соединений в виде разнообразных вариантов спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии рентгеноструктурного анализа.

Диссертация Никоновой В.С. представляет собой завершённую работу, которая включает введение, три главы, выводы и список использованной литературы (211 наименований). Во введении хорошо обоснована актуальность исследования, четко сформулированы цель и решаемые задачи, обоснован выбор объектов исследования, приведены краткие данные о научной новизне и практической значимости полученных результатов, о их достоверности. Первая глава представляет обзор литературы по методам синтеза ацетиленовых сульфидов. Выбор темы обзора вполне логичен, поскольку именно ацетиленовые сульфиды являются одними из ключевых продуктов конечных превращений большинства реакций получаемых хлорпропенильных сульфидов, которые выступают не только в качестве целевых продуктов, но и подвергаются дальнейшим превращениям. Особое внимание в обзоре уделяется как раз методам дегидрогалогенирования, которые использованы и при проведении исследования, причем упор делается на используемые дегидрогалогенирующие агенты и на условия проведения реакций. Рассмотрены также некоторые новые методы, например, с применением производных гипервалентного иода.

Глава, посвященная обсуждению результатов автора, логично построена и содержит все необходимые сведения, включая данные о

механизмах некоторых рассматриваемых реакций. Выводы хорошо сформулированы и отражают полученные результаты.

Опубликованные работы (15 статей из Перечня ВАК) и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Недостатков принципиального характера по рецензируемой диссертации нет. Имеются следующие замечания к работе:

1. На стр. 50 в схеме 2.15 ошибочно поставлен знак резонанса между структурами A1 и A.
2. Соединение 42a (стр. 66) ранее синтезировано другим методом (Известия вузов. Химия и хим. технол. 1993. Вып.3. С.113-115).
3. На стр. 23 написано фенилтиофенилсульфонат и на этой же странице вместо «тио» используется «сульфанил». На стр. 68 «эквимольное», а правильное «эквимольное».

При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы:

1. Известно ли дихлоркарбенилирование аллилсульфидов, не содержащих атомов галогена?
2. К схеме 2.9. Возможно ли образование пропаргилфенилсульфида?
3. Как образуется 2-пропилиден-1,3-дитиолан при взаимодействии 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолятом натрия?

Таким образом, диссертация Никоновой В.С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по синтезу, исследованию химических свойств и поиску путей практического применения ненасыщенных сульфидов, что имеет существенное значение для развития органической химии.

Диссертация **отвечает требованиям ВАК РФ**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842). Автор диссертации Никонова Валентина Сергеевна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры теоретической и прикладной химии, протокол № 2 от 5.10.2018.


Заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии

Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет»

(национальный исследовательский университет)

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ),

доктор химических наук, профессор  Шарутина Ольга Константиновна
e-mail: sharutinao@mail.ru

Тел.: (351) 267-95-36

Почтовый адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

Профессор кафедры теоретической и прикладной химии
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет)
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ),

доктор химических наук, профессор



Ким Дмитрий Гымнанович

e-mail: kim_dg48@mail.ru

Тел.: (351) 267-95-70

Почтовый адрес: 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

5 октября 2018 г.

Подписи д.х.н., проф. Шарутиной О.К.

и д.х.н., проф. Кима Д.Г. заверяю:

