

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИРИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 30 октября 2018 г. № 13

О присуждении **Никоновой Валентине Сергеевне**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Алкенил- и алкинилзамещенные сульфиды на основе ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов и S-нуклеофилов» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 13 июня 2018 г., протокол № 9 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Никонова Валентина Сергеевна, 1988 года рождения, в 2012 г. окончила ФГБОУ ВПО "Ангарскую государственную техническую академию", технологический факультет по специальности "химическая технология органических веществ".

С 1 октября 2012 г. по 30 сентября 2016 г. обучалась в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории галогенорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Розенцвейг Игорь Борисович, заместитель директора по науке ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, заведующий лабораторией галогенорганических соединений.

Официальные оппоненты:

1. Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, заместитель директора по науке, лаборатория изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, заведующий,
 2. Ясько Светлана Витальевна, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО "Иркутский государственный университет путей сообщения", кафедра техносферной безопасности, доцент
- дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВО "Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), г. Челябинск в своем положительном заключении, подписанном Шарутиной Ольгой Константиновной, доктором химических наук, профессором (кафедра теоретической и прикладной химии, заведующая) и Кимом Дмитрием Гымнановичем, доктором химических наук, профессором (кафедра

теоретической и прикладной химии, профессор), указала, что актуальность исследований, направленных на создание новых методов получения ненасыщенных сульфидов и их функциональных производных обусловлена тем, что наличие в сераорганических соединениях кратных углерод-углеродных связей существенно расширяет их синтетический потенциал. Развитие данного направления исследований непосредственно связано с синтезом новых 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, относится к многотоннажным отходам химической и нефтехимической промышленности.

Замечания и вопросы по диссертации касаются возможности образования пропаргилфенилсульфида, вероятности дихлоркарбенилирования аллилсульфидов, не содержащих атомов галогена, механизма образования 2-пропилиден-1,3-дитиолана при взаимодействии 1,3-дихлорпропена с 1,2-этандитиолятом натрия. Недостатков принципиального характера по работе нет.

Диссертационная работа относится к разряду квалификационных научных исследований. По своей новизне, актуальности, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 20 работ; **14 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Journal of Molecular Structure», 6 стр.; 1 статья в журнале «Journal of Sulfur Chemistry», 11 стр.; 3 статьи в «Журнале общей химии», по 6, 6, 5 стр.; 7 статей в «Журнале органической химии», по 2, 2, 3, 5, 6, 7, 9 стр.; 2 статьи в журнале «Известия академии наук. Серия химическая», по 6, 7 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены изучению реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с *S*-нуклеофилами, а также получению галогензамещенных полиненасыщенных сульфидов, содержащих в структуре трихлорциклопропильный фрагмент. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Levanova, E. P. Domino reactions of alkane dithiolates with 2,3-dichloro-1-propene in hydrazine hydrate – KOH medium / E. P. Levanova, V. A. Grabelnykh, **V. S. Vahrina**, A. I. Albanov, L. V. Klyba, N. V. Russavskaya, N. A. Korchevin, I. B. Rozentsveig // J. Sulf. Chem. – 2014. – V. 35, N 2. – P. 179-187.

2. **Nikonova, V. S.** Synthesis and structural analysis of 1,1,2-trichloro-2-[2-chloro-2-(organylsulfanyl)ethenyl]cyclopropanes: NMR, X-ray diffraction and QTAIM approach / V. S. Nikonova, E. P. Levanova, N. A. Korchevin, I. A. Ushakov, A. V. Vashchenko, I. B. Rozentsveig // J. Mol. Struct. – 2018. – V. 1153. – P. 28-33.

3. Леванова, Е. П. Механизм и стереохимия домино-реакции 2,3-дихлорпроп-1-ена с дифенилдихалькогенидами в системе гидразингидрат – КОН / Е. П. Леванова, **В. С. Вахрина**, В. А. Грабельных, И. Б. Розенцвейг, Н. В. Руссавская, А. И. Албанов, Н. А. Корчевин // Изв. АН. Сер. хим. – 2014. – Вып. 8. – С. 1722-1727.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Шихалиева Х.С. (Воронежский государственный университет); д.х.н., проф. Зырянова Г.В. (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина); д.х.н., доцента Макаренко С.В. и к.х.н. Байчурина Р.И. (Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена); д.х.н., проф. РАН Вацадзе С.З. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова); д.х.н., проф., чл.-корр. НАН Беларуси Поткина В.И. (Институт физико-органической химии НАН Беларуси).

В отзывах отмечается, что синтезированные диссертантом соединения представляют интерес в качестве целевых реагентов/субстратов в различных химических превращениях, что обуславливает несомненную актуальность работы и практическую значимость ее результатов. Автореферат оставляет хорошее впечатление, автором проведен не только значительный объем синтетического эксперимента, но и масштабное исследование протекания реакций, влияния условий на характер и выходы продуктов.

Замечания по автореферату связаны с опечатками в нумерации соединений. Вопросы носят уточняющий характер и касаются маршрутов образования 1,4-дитиана и 2-пропилиден-1,3-дитиолана, снижения степени превращения реагентов при замене фенилтиолята на бензилтиолят, механизма карбенилирования хлорпропенилсульфидов, перспективности встречного синтеза 2-(алкенилсульфанил)пиримидинов алленированием меркаптопиримидинов, вероятности образования сернистых гетероциклов не последовательно, а через стадию синхронного присоединения алкандитиолятов к сопряженному аллильному катиону, возможности дегидрохлорирования хлорпропенилсульфидов при карбенилировании.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, в частности, химии халькогеноорганических и гетероциклических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны эффективные подходы к получению алкенил- и алкинилзамещенных, а также полиненасыщенных и гетероциклических

сераорганических производных на основе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами и S,S'-динуклеофилами, генерированными действием основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание» на элементную серу и диорганилдисульфиды;

- предложены методы получения перспективных серосодержащих реагентов - бис(хлорпропенил)сульфидов и бис(хлорпропенил)дисульфидов, из 1,3-дихлорпропена или 2,3-дихлорпропена и элементной серы в системе «гидразингидрат-основание»;

- разработаны методы получения сульфидов, содержащих хлорпропенильную группировку, обладающую существенным синтетическим потенциалом, и реализованы примеры их использования в органическом синтезе в реакциях дихлоркарбенилирования и дегидрохлорирования;

- осуществлен синтез новых 2-органилсульфанилзамещенных производных пиримидинового ряда на основе галогенсодержащих электрофилов, тиомочевины и 1,3-дикарбонильных соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- изучены особенности халькогенирования 2,3-дихлорпропена и 1,3-дихлорпропена дифенилдихалькогенидами и дибензилдихалькогенидами в основно-восстановительной системе гидразингидрат-КОН. Показано, что в случае 1,3-дихлорпропена ключевой стадией процесса является аллильная перегруппировка;

- 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, которые существуют в равновесии с алленовыми изомерами;

- показано, что при взаимодействии дихлоркарбена с молекулой хлорпропенилсульфида удлинение углеродной цепи происходит селективно со стороны хлорпропенильной группы. Образование же циклопропенильного фрагмента реализуется селективно за счет терминальной галогенвинильной группы предполагаемого промежуточного сульфанилзамещенного диена.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- в ряду синтезированных соединений найдены добавки в стандартный электролит никелирования, позволяющие получать блестящие низкопористые никелевые покрытия с высоким выходом по току;

- разработанные способы получения труднодоступных и неизвестных ранее полиненасыщенных и гетероциклических сераорганических производных базируются на доступных промышленных реагентах, которые являются отходами нефте- и газопереработки, а также многотоннажных хлорорганических производств;

- определены перспективы практического использования полученных гетероциклов, содержащих функциональные и фармакофорные группы, как

строительных блоков для тонкого органического синтеза, объектов для поиска ценных биоактивных молекул и создания лекарственных средств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по разработке эффективных методов синтеза ненасыщенных сераорганических производных линейного и циклического строения на основе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами;

- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C и ^{15}N ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ, и ИК-спектроскопия, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех экспериментальных работ, непосредственном участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Никоновой В.С. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке эффективных методов направленного синтеза алкенил- и алкинилзамещенных сульфидов реакцией ненасыщенных галогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, что имеет существенное значение для развития химии халькогенорганических соединений.

На заседании 30 октября 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Никоновой В.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 – органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 31 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 24, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета

академик

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н.



Трофимов Борис Александрович

Арбузова Светлана Николаевна

01.11.2018