

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Области применения сераорганических соединений непрерывно расширяются, они вовлекаются в самые различные отрасли промышленности в качестве одорантов природного газа, регуляторов и инициаторов полимеризационных процессов, красителей, флотореагентов, ингибиторов коррозии, обладают ценными электрофизическими свойствами, используются для создания высокоэффективных средств защиты от ионизирующей радиации и др. Органические соединения серы играют важную роль в биохимических процессах, на их основе созданы пестициды, огромное число лекарственных препаратов, они продолжают представлять интерес для фармацевтики.

В ряду сераорганических соединений винилсульфиды и аллилсульфиды полноправно занимают лидирующее положение. Благодаря структурным особенностям являются удобным материалом для активного использования в органическом синтезе. Содержание в структуре ненасыщенных сульфидов атомов галогенов расширяет возможности их последующих превращений и открывает пути синтеза труднодоступных органических производных серы, содержащих разнообразные функциональные группы.

Несмотря на неослабевающий интерес химиков к ненасыщенным органическим соединениям серы, о чем свидетельствуют огромное количество работ в этом направлении, разработка новых подходов к получению хлоралкенилсульфидов, изучение их реакционной способности и возможных направлений практического использования, учитывая также, что в процесс получения могут быть вовлечены отходы многотоннажных хлорорганических производств и доступные сульфанирующие реагенты, делают эту работу ценной и не вызывают сомнений в ее актуальности и значимости.

Работа Никоновой В. С. осуществлялась в соответствии с планом НИР ФГБУН ИрИХ им. Фаворского СО РАН по теме: «Направленный синтез, изучение строения и реакционной способности сульфидов, сульфонамидов, азолов, трифламида и гетероатомных производных кремнийорганических соединений» (№ госрегистрации 01201281994). Своими наработками Валентина Сергеевна внесла определенный вклад в исследования этого направления.

Диссертация Никоновой В. С. написана профессиональным научным языком, включает введение, три главы, представляющие, соответственно, обзор литературы, обсуждение собственных результатов, подробности эксперимента, выводы и список цитируемой литературы из 211 источников.

Литературный обзор, носящий описательно аналитический характер с большим количеством схем и их хорошей интерпретацией, дает неплохое представление по анализу синтетических подходов к получению ацетиленовых сульфидов. Автором обобщено 67 публикаций по данной тематике, выходящие во временные промежутки с 1954 по 2015 гг, треть из которых приходится на 50-60 гг. 20 века. Текст логично изложен, хорошо структурирован, читается легко, но, безусловно, требует обсуждения более свежей информации, вышедшей в последние годы.

Одной из основных задач органической химии была и остается разработка удобных методов синтеза органических соединений с заданными свойствами. В соответствии с заявленной целью по разработке эффективных методов получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с S-нуклеофилами, в качестве объектов исследования использованы 1,1-дихлорэтен, 2,3- и 1,3-дихлорпропены, 1,4-дихлорбут-2-ин и продолжены исследования с привлечением для активации элементной серы и диорганилдиалькогенидов основно-восстановительной системы «гидразингидрат-основание».

Изучены особенности халькогенирования дихлорпропенов диорганилдиалькогенидами в основно-восстановительной системе «гидразингидрат-КОН». Продемонстрирована возможность получения ряда аллильных, алленильных, ацетиленовых сульфидов и селенидов, а также бисорганилхалькогенильных производных. Для оптимизации процесса изучалось влияние радикала в диорганилдиалькогениде, соотношение реагентов, температурные условия и время контакта. Часть работы посвящена включению в процесс халькогенирования дифенилдиселенида и

дифенилдителлурида, но, ни в цели работы, ни в решаемых задачах их участие не предусматривалось.

На основе винилиденхлорида, соединения, которое пока мало вовлекается в синтез ненасыщенных халькогенидов, действием элементарной серы в системе «гидразингидрат-КОН» показано, что можно получать 1,4-дитиин. Предлагаемый автором вариант, выгодно отличается от уже известных, доступностью реагентов и простотой исполнения, в дальнейшем его можно доработать на предмет увеличения выхода целевого дисульфида.

Интересны в препаративном плане способы получения ненасыщенных полихалькогенидных производных с различными халькогенильными заместителями в структурах путем одновременного и последовательного введения с 1,3-дихлорпропеном диорганилдисульфида и дифенилдиселенида, позволяющие получать новые производные с различными халькогенидами в составах.

Украшением данной работы является то, что путем варьирования условий, автором не только разработаны удобные методы синтеза хлорпропенилсульфидов, но и показана их ценность как реагентов для получения ацетиленовых сульфидов, дисульфидных и диселенидных производных, галогензамещенных ненасыщенных сульфидов, содержащих в структуре трихлорциклопропильный фрагмент.

Реакцией галогенсодержащих электрофилов с тиомочевинной впервые получены новые представители изотиурониевых солей, которые с 1,3-дикетонами позволили выйти на новые функциональные производные – 2-(алкенилсульфанил)пиримидины, которые, в свою очередь могут оказаться перспективными предшественниками препаратов медицинского назначения.

Для всех изучаемых процессов, автор предлагает возможные пути превращений и механизмы их осуществления, основываясь на структуре зафиксированных и выделенных продуктов и пользуясь литературной базой данных.

Валентиной Сергеевной не только осуществлен синтез ряда новых соединений, но и продемонстрирован их практический потенциал. Так, на примере синтезированных изотиурониевых солей показан возможный вариант их практического применения в качестве композиционных добавок в электролиты, что способствовало улучшению процесса никелирования.

В экспериментальной части подробно описаны методические процедуры осуществленных синтезов и приведены характеристики полученных соединений. Состав, строение и структура синтезированных Никоновой В. С. соединений доказаны с привлечением основного арсенала методов современного физико-химического исследования, включая мультаядерную ЯМР спектроскопию, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, а так же элементный и рентгеноструктурный анализ.

Материал диссертации достаточно полно представлен в научной печати, 14 статей опубликованы в международных и российских журналах, рекомендованных ВАК, и прошел апробацию на научных конференциях высокого уровня. Автореферат отражает все этапы, полученные автором, содержит необходимое и достаточное количество полученных научных данных и иллюстративного материала.

В целом работа производит очень благоприятное впечатление как полноценное экспериментальное исследование с четко поставленной целью, полученные автором результаты, научные положения, сделанные заключения и выводы достоверны, экспериментально доказаны и логически обоснованы.

Считаю, что поставленная цель по разработке эффективных методов получения сераорганических производных на базе реакций ненасыщенных дигалогенсодержащих электрофилов с *S*-нуклеофилами соискателем успешно достигнута. Диссертационная работа Никоновой В. С. несомненно вносит определенный вклад в дальнейшее развитие химии сераорганических соединений и имеет методологический интерес. Синтезированные соединения могут являться перспективными компонентами для дальнейшего практического вовлечения.

В ходе знакомства с диссертацией возникли следующие замечания и вопросы.

1. Заглавие раздела 3.3 «Синтез ненасыщенных сераорганических соединений на основе домино-реакций алкандитиолятов с» (стр. 93) несомненно, требует продолжения.

2. При обсуждении особенности взаимодействия 2,3-дихлор-1-пропена с тиофенолят-анионом одним из промежуточных соединений является 2,3-бис(фенилсульфанил)проп-1-ен **10** зафиксированный в количестве 2% (стр. 43).

