



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М.Губкина, доктор технических
наук, профессор А.В. Мурадов

07» 06 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - **Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М.Губкина»** о диссертационной работе **Корнеевой Любови Александровны** на тему **«Синтез олигоариленсульфидов реакцией двухъядерных ароматических углеводородов с элементной серой»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

1. Актуальность темы выполненной работы.

В настоящее время реакции с использованием элементной серы широко обсуждаются в научной литературе, не прекращается поиск рациональных путей применения серы для создания новых материалов и веществ. Не ослабеваает интерес и к олигоариленам с сульфидными связями благодаря уникальному комплексу механических и особенно термических свойств. Именно поэтому представленная диссертационная работа, посвященная поиску путей синтеза новых олигоариленсульфидов конденсацией двухъядерных ароматических углеводородов с элементной серой, исследованию их строения и свойств, **актуальна.**

2. Оценка содержания диссертации.

Структура диссертационной работы Корнеевой Л.А. вполне логична и традиционна. Содержание полностью соответствует теме, целям и задачам работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы (263 наименования). Материал диссертации изложен на 157 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 19 рисунков и 118 схем реакций. По результатам исследования опубликовано 19 работ, в том числе 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 4 статьи в прочих научных изданиях и 12 работ опубликованных в материалах конференций различного уровня.

Во введении автором обосновывается актуальность выбранного направления исследования и формулируется основная **цель работы** - разработка эффективного способа сульфирования двухъядерных ароматических углеводородов элементной серой в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса.

Для достижения поставленной цели решались научные задачи, в том числе установление влияния условий взаимодействия нафталина с серой на строение и свойства образующихся олигонафтиленсульфидов (ОАС), обоснование возможности синтеза ОАС из двухъядерных аренов и серы с новыми мостиковыми связями, исследование особенности высокотемпературных превращений циклических ароматических амидов в присутствии $AlCl_3$ др.

В работе диссертанта изложению и обсуждению экспериментальных результатов предшествует обстоятельный, даже излишне обстоятельный **литературный обзор**, охватывающий 263 источника информации, наглядно демонстрирующий состояние работ в области получения органических сульфидов исходя из элементной серы и позволяющий понять, какие задачи стоят перед соискателем в свете существующих научных и практических проблем. Автором показано, что существующие методики синтеза рассматриваемых объектов имеют ряд существенных недостатков (например, летучесть ароматических углеводородов при высокотемпературном сульфировании их серой) и намечен путь их преодоления, то есть обзор безусловно аналитичен.

В разделе 1 **Обсуждения результатов** Л.А. Корнеева приводит результаты исследования и разработки эффективного метода синтеза олигоарилсульфидов с конденсированными нафтиленовыми фрагментами конденсацией нафталина с серой в присутствии хлорида алюминия в две стадии. Сущность процесса заключается в том, что на первой стадии при температуре $80^{\circ}C$ образуются нелетучие продукты сульфирования, позволяющие проводить следующую стадию при атмосферном давлении и температурах свыше $200^{\circ}C$, которые существенно превышают температуру кипения исходного нафталина. При исследовании влияния условий реакции

на выход и свойства продуктов сульфирования, Корнеевой Л.А. установлено, что с повышением концентрации хлорида алюминия выход продуктов возрастает, а содержание серы в них снижается. Исследуя причины этого явления, автор обнаружила новую реакцию – высокотемпературную дегидроконденсацию нафталина под действием хлорида алюминия с образованием олигонафтиленов, которая является конкурирующей с реакцией сульфирования нафтиленовых фрагментов серой. Этот раздел безусловно является изюминкой диссертационной работы как по замыслу, так и по результатам исследований.

В разделе 2 рассмотрена конденсация неконденсированных двухъядерных ароматических углеводородов с серой в присутствии $AlCl_3$. Автором установлено, что в случае дифенилсульфида и дифенилдисульфида реакция протекает через промежуточное образование тиантрена, его последующую конденсацию с выделением бензола, и приводит к олиготиантренам лестничной структуры, содержащим 1-4 элементарных звена и молекулярной массой от 216 до 630 (масс-спектрометрия). Иная картина наблюдается при конденсации дифенила и дифениламина с серой в тех же условиях. Как и в случае дифенилсульфида и –дисульфида, на первой стадии реакции образуются циклические сульфиды: дибензотиофен и фенотиазин, однако на второй, высокотемпературной стадии раскрывается только сульфидная связь в этих циклах, выделения бензола не происходит, что приводит к олигомерам с орто-замещенными бензольными фрагментами в структуре.

Механизм реакции синтеза олигомеров при конденсации двухъядерных аренов с серой через промежуточное образование циклов подтвержден Корнеевой Л.А. получением олигомеров аналогичного строения не из двухъядерных аренов и серы, а непосредственно из циклических ароматических сульфидов без добавления серы в условиях высокотемпературной второй стадии реакции. Использование таких встречных синтезов всегда украшает работы по органической химии.

Интересные олигомеры были получены также автором при конденсации 1,4-бис(трихлорметил)бензола с серой в отсутствие катализатора. Эти олигомеры не летучи и перспективны в качестве модифицирующих добавок в резиновые смеси, полимерные композиционные материалы.

В экспериментальной части диссертации представлены данные о подробных процедурах синтеза описанных продуктов и их идентификации, методики анализов. Рассмотрение этого раздела позволяет сделать однозначный вывод о **достоверности полученных результатов.**

Можно утверждать, что приведенные методики вполне воспроизводимы, а применение комплекса современных инструментальных методов анализа обеспечивает высокий уровень доказательства структуры полученных соединений.

Сделанные автором по итогам работы **выводы**, по крайней мере, большая их часть, вполне обоснованы и убедительны, поэтому работа может быть оценена как завершённое научное исследование, в котором решены все поставленные задачи.

Автореферат в целом отражает содержание диссертационной работы. Оформление диссертации и автореферата диссертации соответствует требованиям ГОСТ Р. 7.0.11 «Диссертация и автореферат диссертации».

3. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора

В ходе проведенных исследований автором получен ряд научных результатов, отличающихся **научной новизной**:

- впервые установлено, что при взаимодействии нафталина с серой в присутствии $AlCl_3$ образование олигомеров протекает за счет двух конкурирующих реакций: дегидроконденсации нафталина под действием $AlCl_3$, а также и за счет полисульфирования серой образующихся олигонафтиленов;
- впервые показано, что реакция двухъядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами и серы под действием хлорида алюминия протекает через промежуточное образование внутримолекулярных циклических сульфидов и приводит в случае дифенила и дифениламина к олигосульфидам с *орто*-фениленовыми фрагментами в цепи, а в случае дифенилсульфида и дифенилдисульфида – к олигомерам тиантрена;
- найдено, что превращение циклических ароматических сульфидов с $AlCl_3$ сопровождается разрывом сульфидных связей и образованием структур олигоариленсульфидного типа. Дибензотиофен подвергается электрофильной реакции с раскрытием цикла под действием $AlCl_3$ и образованием линейных олигомеров, в то время как феноксатиин и тиантрен в этих условиях претерпевают разрыв обеих связей ($C_{ар}-S$ и $C_{ар}-O$) в циклах с образованием олигофеноксатииновых и олиготиантреновых структур циклоцепного строения и элиминированием бензола в качестве побочного продукта.

4. Значимость для производства результатов диссертационных исследований автора.

К сожалению, этот раздел наименее убедителен в обсуждаемой работе. Рассуждения автора о разработке новых олигоариленсульфидов с трихлорметильными группами взаимодействием серы с 1,4-бис(трихлорметил)бензолом и найденных условиях получения олигомеров, перспективных в качестве компонентов полимерных композиций и стабилизаторов полимерной серы, как и возможность получения

низкоплавких олиго(2,2'-дифениламин)сульфидов, обладающих фоточувствительными свойствами и перспективных для получения на их основе органических фотопреобразователей, носят гипотетический характер, поскольку в работе отсутствуют конкретные данные о практической значимости полученных автором соединений.

Однако в ходе обсуждения диссертационной работы Л.А. Корнеевой были представлены новые данные об использовании композиций на основе органических полисульфидов и серы в качестве связующего при получении образцов серобетона и сероасфальтобетона. Результаты испытаний опытных образцов показали, что материалы на основе разработанных композиций по своим прочностным характеристикам превосходят используемые в промышленности, не уступая при этом западным аналогам. Известно, что для достижения оптимальных прочностных характеристик наполненных серой композиционных материалов содержание нерастворимой полимерной фракции в композиции серы и органических полисульфидов должно составлять 10-25 мас.%. Использование олиго(1,4-бис(трихлор-метил)бензол)сульфида на содержание полимерной фракции в модифицированной сере вместо промышленного стабилизатора 1,4-бис(трихлор-метил)бензола позволяет увеличить содержание нерастворимой полимерной фракции до 30 мас.%

5. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты представленной работы открывают перспективы разработки новых способов синтеза ароматических сульфидов непосредственно из ароматических углеводородов и серы и могут быть использованы при проведении научно-исследовательских и поисковых работ в ведущих научных организациях, занимающихся синтезом органических соединений серы.

Полученные результаты и рекомендации также могут использоваться в преподавании курсов лекций по органической химии и химии сероорганических соединений в профильных российских ВУЗах.

6.Замечания

Следует отметить, что диссертационная работа Л.А. Корнеевой содержит ряд существенных недостатков.

1. Не для всех олигомеров приведены значения молекулярной массы или значения n - числа звеньев в молекулах, а из приводимых значений приведенной вязкости растворов олигомеров можно судить лишь об относительных размерах олигомерных молекул.
2. Литературный обзор громоздок, перегружен данными об утилизации

серы, без которых обзор был бы более компактным и столь же информативным. В нем приводятся ссылки на работы вплоть до 2018 года, но относительно мало ссылок на работы зарубежных авторов.

3. Предложенный в работе (Выводы, п.7) путь утилизации избыточной в России элементной серы в качестве реагента в синтезе ароматических сульфидов весьма ограничен по потребности в сере и вряд ли решит проблему ее утилизации.

4. В качестве замечания по оформлению следует отметить, что в диссертации применена общая нумерация схем, таблиц и графиков для литературного обзора и обсуждения результатов, что затрудняет работу с текстом.

5. Имеет место использование тривиального названия Гексахлор-пара-ксилол вместо соответствующего Правилам IUPAC (1,4-бис(Трихлорметил)бензол).

Сделанные замечания не влияют на общую весьма положительную оценку работы Корнеевой Л.А. Основные положения, выводы и рекомендации, полученные в диссертации, достаточно обоснованы и аргументированы. Поставленные в диссертации задачи решаются на основе корректного использования принципов и подходов, используемых в органической химии.

Корнеева Л.А. продемонстрировала высокий научный уровень и ее диссертационное исследование представляет полностью завершенное комплексное исследование, основанное на многофакторном подходе. Работа хорошо оформлена, написана грамотным литературным языком.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований получены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной задачи разработки методов синтеза практически значимых ароматических сульфидов и их олигомеров, вносящей значимый вклад в общую методологию развития органической химии.

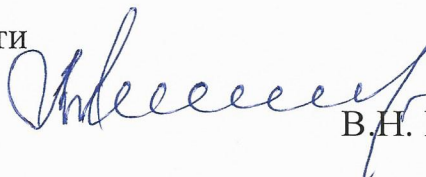
Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют областям исследований, включенных в паспорт специальности 02.00.03 – Органическая химия, а именно: п.1 «Выделение и очистка новых соединений»; п.2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования»; п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.).

Соискатель Корнеева Любовь Александровна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Доклад соискателя был заслушан, обсужден и одобрен на заседании кафедры органической химии и химии нефти ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина» 24 апреля 2019 г., протокол № 7.

Заведующий кафедрой органической химии и химии нефти, доктор химических наук (по специальности 02.00.03 – Органическая химия), профессор



В.Н. Кошелев

Профессор кафедры органической химии и химии нефти, доктор технических наук



В.Р. Мкртычан

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина»

Адрес: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, д.65, корп.1

Тел.: +7 (499) 507-88-88, e-mail: com@gubkin.ru

Подпись В.Н. Кошелева В.Р. Мкртычан заверяю

Начальник отдела кадров Ю.Е. Ширяев