

Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Корнеевой Любови Александровны

«Синтез олигоариленсульфидов реакцией двухъядерных ароматических углеводородов с элементарной серой», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Развитие технологий сероочистки различных видов серосодержащего углеводородного и минерального сырья, а также рост запасов элементарной серы и постоянное увеличение ее предложения на мировом рынке делает все более актуальными исследования по разработке способов перспективного использования элементарной серы в качестве сырья для создания новых материалов. Поэтому можно считать, что настоящая диссертационная работа Л.А.Корнеевой, посвященная разработке методов получения олигоариленсульфидов взаимодействием двухъядерных ароматических соединений с элементарной серой, выполнена в актуальной области органического синтеза. Диссертация Л.А.Корнеевой изложена на 157 стр., построена по традиционной схеме, она включает литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и библиографию из 263 наименований. Содержательный литературный обзор охватывает материал по основным областям применения элементарной серы в органическом синтезе, ее взаимодействию с основными классами углеводородов и некоторыми другими органическими соединениями. Подробный анализ литературного материала позволил автору осознанно выбрать направление своих исследований, сформулировать его цели и задачи.

Основное содержание диссертации изложено в главе «Обсуждение результатов». Автором впервые проведено изучение взаимодействия серы с различными двухъядерными ароматическими соединениями: нафталином, дифенилсульфидом (ДФС), дифенилом (ДФ) и дифениламином (ДФА) в

присутствии кислоты Льюиса $AlCl_3$. К основным результатам, определяющим новизну диссертации, можно отнести следующие:

- установление факта конкурирующих процессов дегидроконденсации и полисульфидирования при взаимодействии нафталина с $AlCl_3$;
- промежуточное образование циклических сульфидов с последующей их олигомеризацией при взаимодействии двухядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами с $AlCl_3$;
- образование олигоариленсульфидов при разрыве сульфидных связей в циклических ароматических сульфидах при действии на них $AlCl_3$.

Приведенные в диссертации результаты по взаимодействию серы с различными классами двухядерных аренов свидетельствуют об общности протекающих процессов. В каждом случае происходит образование олигоаренсульфидов как линейного, так и разветвленного строения с различным строением элементарных звеньев. Особенно интересным представляется раздел по взаимодействию ДФС и дифенилдисульфида (ДФДС) с серой, в котором автором убедительно показано промежуточное образование тиантрена с его последующей олигомеризацией с разрывом сульфидных связей и образованием структур олигомеров циклоцепного строения. Схожие процессы происходят и при взаимодействии серы с ДФ и ДФА, в ходе которых промежуточно образуются циклические ароматические сульфиды. Доказательства промежуточного образования циклических сульфидов были автором дополнительно получены при изучении их превращений при высоких температурах, когда было установлено, что и без добавления серы циклические ароматические сульфиды под действием $AlCl_3$ образуют олигомеры того же строения, что и в присутствии серы.

Расширение синтетических возможностей изучаемого процесса было продемонстрировано на примере процесса взаимодействия гекса-хлор-п-силола с серой, в результате которого были получены новые хлорсодержащие олигоариленсульфиды, содержащие в цепи серу в виде моно- и дисульфидных связей, с хорошими механическими свойствами.

Различные температурные режимы реакций, варьирование соотношения реагентов и продолжительности реакций позволило автору в каждом случае найти оптимальные условия для получения высоких выходов и селективности олигомеров.

Синтетическая направленность диссертации обязывала автора уделить особое внимание установлению строения образующихся новых соединений. Для этого в работе были использованы все необходимые методы: ЯМР, ИК спектроскопия, РСА, элементный анализ, масс-спектрометрия. Большой массив экспериментальных данных, грамотная интерпретация сведений о спектральных исследованиях свидетельствуют о высокой степени достоверности полученных в диссертации результатов. Для диссертации Корнеевой Е.А. характерен высокий теоретический уровень, о котором свидетельствует всестороннее обоснование возможных механизмов образования циклических структур и их трансформации в олигомеры с привлечением данных квантово-механических расчетов, встречного синтеза и масс-спектральных исследований. Практическая значимость результатов диссертации демонстрируется предложением нового пути утилизации элементной серы ее взаимодействием с полиядерными аренами с образованием новых олигоаренсульфидов с высокой термоокислительной устойчивостью, которые могут найти в будущем применение в микроэлектронике, как полупроводники и фотопреобразователи.

Результаты диссертации опубликованы в 19 работах, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 4 статьи в прочих научных журналах и 12 работ, опубликованных в материалах различных научных конференций различного уровня.

Автореферат диссертации и публикации отражают содержание и выводы диссертационной работы.

По работе Л.А.Корнеевой можно высказать ряд замечаний:

1. В работе отсутствуют экспериментальные данные об олигомеризации аренов в отсутствие $AlCl_3$ действием только одной серы

2. В разделе, посвященном взаимодействию с серой гексахлор-пара-ксилола, ничего не сообщается о возможности трансформаций трихлорметильных групп.

3. Приведенные в работе предполагаемые структуры олигомеров из нафталина учитывают связывание молекул только через положение «2» нафталинового фрагмента, но почему-то автор не приводит возможность связывания молекул через положение «1».

Приведенные замечания не могут повлиять на общую высокую оценку данной диссертационной работы. Ее отличает выполнение в актуальной области органической химии соединений серы, большой массив экспериментальных данных, достоверность которых подтверждена использованием современных методов проведения реакций и детального исследования образующихся продуктов реакций, новизна результатов и их практическая направленность, результаты которой могут дать новый импульс развитию технологии использования имеющихся ресурсов элементной серы для получения новых материалов.

По результату рецензирования представленной к защите работы Корнеевой Любови Александровны можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая позволила разработать методы получения олигоарилсульфидов взаимодействием двухъядерных ароматических соединений с элементной серой, что является важной основой для решения научной задачи - создания технологий утилизации серы в полезные продукты.

Рассмотренные в диссертации вопросы соответствуют областям исследований, включенных в паспорт специальности 02.00.03 - Органическая химия в части формулы специальности: п.1 установление структуры и исследование реакционной способности органических соединений; п.2 направленный синтез соединений с полезными свойствами или новыми структурами. В части области исследований: 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 диссертация полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор Корнеева Любовь Александровна, безусловно заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент,
профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.13 - нефтехимия, профессор

Анисимов Александр Владимирович

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские Горы, д.1. стр.3
e-mail: sulfur45@mail.ru
раб.тел. 8-495-939-1227

23 мая 2019 года

Подпись Анисимова А.В.
заверяю:

И.о. Декана химического факультета МГУ
Член-корр.РАН, профессор



С.Н.Калмыков