

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Корнеевой Любови Александровны

«Синтез олигоариленсульфидов реакцией двухъядерных ароматических углеводов с элементной серой»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.03 – Органическая химия

Актуальность работы. Диссертационная работа Корнеевой Л.А. посвящена развитию перспективного метода синтеза новых олигоариленсульфидов реакцией ароматических углеводов с доступным и избыточным в Российской Федерации сырьем – элементной серой, в котором уходящей группой при конденсации служит водород ароматических ядер. Разработанные диссертантом рациональные методики позволили получить новые востребованные органические соединения: разветвленные и линейные нафтиленсульфиды, олигосульфиды с орто-фениленовыми фрагментами в цепи и циклоцепные олигомеры тиантрена, феноксатиина, а также хлорсодержащие сульфиды – продукты конденсации 1,4-бис(трихлорметил)бензола с серой и преодолеть недостатки, которые присущи как традиционному способу их получения взаимодействием хлорбензолов с Na_2S , так и одностадийному высокотемпературному сульфидированию серой летучих, с температурой кипения менее $250\text{ }^\circ\text{C}$, ароматических углеводов.

Актуальность работы определяется и ценными эксплуатационными свойствами олигоариленов с сульфидными связями: полимерные композиции на их основе термостойки и обладают высокой химической стойкостью при повышенных температурах. Они перспективны как компоненты резиновых смесей, обеспечивая невыпотевание серы и повышение стабильности резин, и в качестве модификаторов серы в производстве строительного-дорожного материалов, улучшая качество серобетона и сероасфальтобетона.

В связи с чем, имеющая синтетическую направленность, практическую значимость и способствующая утилизации накапливающихся в Российской Федерации объемов элементной серы рецензируемая диссертационная работа, посвященная недостаточно изученному и не освещенному в отечественных и, особенно, в зарубежных научных публикациях синтезу олигоариленсульфидов реакцией двухъядерных ароматических углеводов с элементной серой, а не с ее производными, является актуальной, своевременной и имеет высокую научную значимость для органической химии.

Цель работы. Цель сформулирована четко, дает ясное представление о направлении исследований: синтез новых олигоариленсульфидов на основе двухъядерных аренов и серы, а также поиск путей решения экологической проблемы - утилизации избыточной в России элементной серы в качестве сырья в органическом синтезе.

Структура и объем работы. Диссертация построена по традиционной схеме: введение, литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2, включающая 4 раздела), экспериментальная часть (глава 3), выводы, список цитируемой литературы (263 наименования). Работа изложена на 157 страницах печатного текста и содержит 15 таблиц, 118 схем реакций, 19 рисунков.

Во «Введении» автор обосновывает актуальность выбранного направления исследования; подчеркивает не ослабевающий в научной литературе интерес к реакциям с использованием элементной серы и поиску рациональных путей ее использования в органическом синтезе, отсутствие публикаций о сульфидировании элементной серой

полиядерных углеводородов; определяет цели и формулирует задачи, которые необходимо было решить для их достижения; кратко характеризует полученные результаты, составляющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы.

Обстоятельный литературный обзор логично построен, написан хорошим языком, дает достаточно полное представление об изучаемой проблеме за последние двадцать лет, включая 2018 г. В нем рассмотрены основные перспективные направления утилизации серы, приведены современные и классические данные о реакциях серы с алифатическими и ароматическими углеводородами. Автор выделяет практическую значимость исследований в области сероорганических соединений, открывающих возможность получения большого числа ценных серосодержащих продуктов, и современные тенденции в химии серы – разработка синтетических методов использования элементной серы в органической химии и расширение ассортимента реагентов, вовлекаемых в реакцию с ней. Анализ научных публикаций позволяет выявить достоинства и недостатки существующих методик получения органических сульфидов и обосновать задачи исследования для разработки эффективного способа сульфидирования двухъядерных ароматических углеводородов элементной серой.

Экспериментальная часть представленного диссертационного исследования состоит из четырех разделов, посвящена изучению синтетических возможностей реакции двухъядерных ароматических углеводородов с серой и разработке новых олигоарилсульфидов. В первом разделе исследована конденсация нафталина с серой в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса в две стадии. Эффективность метода обеспечивается получением на первой стадии при 80 °С нелетучих продуктов сульфидирования и последующей их конденсацией при температурах 210-270 °С на второй стадии. С использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА и ТГА автором доказано образование термически высокоустойчивых (до 500 °С) аморфных олигонафтиленсульфидов, содержащих 1 атом серы на несколько нафтиленовых фрагментов, количество которых зависит от температуры синтеза, мольного соотношения $AlCl_3:S$ и продолжительности высокотемпературной стадии. При изучении влияния условий реакции на свойства образующихся продуктов автором обнаружено протекание конкурирующей с сульфидированием реакции дегидроконденсации нафталина под действием $AlCl_3$, преобладающей при высоких температурах и приводящей к образованию не только линейных, но и более устойчивых разветвленных структур, содержащих атомы S в боковых цепях.

При исследовании сульфидирования неконденсированных углеводородов элементной серой в присутствии $AlCl_3$ (раздел 2 главы 2) выделены промежуточно образующиеся циклические ароматические сульфиды. Однако, если в случае дифенилсульфида и дифенилдисульфида образуются олиготиантеновые структуры циклоцепного строения вследствие разрыва обеих сульфидных связей в промежуточно образующемся тиантене с выделением бензола в качестве побочного продукта, то при реакции с серой дифенила и дифениламина элиминирования бензола не наблюдается: происходит разрыв одной сульфидной связи в соответствующих циклических сульфидах – дибензотиофене и фенотиазине, приводящий к образованию олигомеров с *орто*-замещенными бензолными фрагментами (олиго-2,2'-дифениленсульфиду и олиго-2,2'-дифениламинсульфиду). Наличие таких структур подтверждено автором методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Приведены характеристики полученных новых олигоарилсульфидов. Обосновано образование дибензотиофеновых структур в результате ионного удара и фрагментации молекулярных ионов тиантенов непосредственно в масс-спектрометре, а не в результате сульфидирования дифенилсульфида и дифенилдисульфида.

Доказывая обнаруженный факт промежуточного образования циклических ароматических сульфидов при сульфидировании неконденсированных двухъядерных углеводородов элементарной серой в присутствии хлорида алюминия, в разделе 3 главы 2 автор исследует превращение циклических сульфидов под действием $AlCl_3$ в аналогичных условиях без серы. Диссертантом показано, что из дибензотиофена образуются растворимые и низкоплавкие продукты, качественно идентичные олиго-2,2'-дифениленсульфидам, полученным при конденсации дифенила с серой в присутствии $AlCl_3$, перспективные для применения в качестве связующего композиционных материалов с использованием как растворной технологии, так и из расплавов. При высокотемпературной конденсации тиантрена под действием $AlCl_3$ получены не размягчающиеся до $400\text{ }^\circ\text{C}$ олиготиантрены с числом звеньев не более 4, аналогичные по свойствам и структуре продуктам сульфидирования дифенилсульфида и дифенилдисульфида. В случае феноксатиина так же, как и при конденсации тиантрена под действием хлорида алюминия, происходит разрыв обеих связей ($C_{ар}\text{-S}$ и $C_{ар}\text{-O}$), элиминирование бензола и образование олигофеноксатииновых структур циклоцепного строения, в которых содержание S выше, чем в исходном соединении. Но этот олигомер лучше растворим и размягчается при значительно более низких температурах, чем продукт превращения тиантрена.

В последнем разделе обсуждения результатов исследования показаны синтетические возможности метода: сульфидирование элементарной серой замещенного ароматического углеводорода и в отсутствие $AlCl_3$, поскольку введение заместителей в ароматическое ядро повышает его активность по отношению к сере. Автор объясняет выбор 1,4-бис(трихлорметил)бензола, представляющего промышленный интерес как компонент резиновых смесей и стабилизатор полимерной серы, возможностью получения олигомера гексахлор-*пара*-ксилола, обладающего лучшей совместимостью с резиновыми смесями. При изучении реакции подобраны условия сульфидирования, обеспечивающие образование со стабильным выходом (69-80% масс.) новых олигомеров, содержащих моно- и дисульфидные связи в цепи (6-12% S), которые растворимы в большинстве органических растворителей, размягчаются по данным термомеханических испытаний в интервале температур $80\text{-}96\text{ }^\circ\text{C}$ и в отличие от исходного ароматического углеводорода не летучи. Их строение и состав подтверждены данными ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Таким образом, автором убедительно показаны достоинства и перспективность метода синтеза олигоарилсульфидов различного строения взаимодействием ароматических углеводородов с элементарной серой.

Рецензент считает важным отметить колоссальный труд автора, вложенный в поиск рациональных путей получения новых олигоарилсульфидов на основе элементарной серы, изучение и создание синтетической базы: в экспериментальной части приведены данные детального исследования 26 олигомерных соединений. Автором описаны методики синтеза олигомеров, их выделения, очистки и идентификации. Следует отметить продуманный, высококвалифицированный подход диссертанта к исследовательской работе, тщательность и аккуратность выполнения экспериментов, позволившие на достаточно высоком уровне изучить реакцию и решить поставленные в диссертации задачи.

Научная новизна рецензируемой работы заключается в получении новых фундаментальных данных о не описанных ранее олигоарилсульфидах и особенностях протекания реакции двухъядерных ароматических углеводородов с элементарной серой в присутствии хлорида алюминия. Основные результаты, определяющие новизну диссертации:

- впервые установлено, что при взаимодействии нафталина с серой в присутствии $AlCl_3$ протекают две конкурирующие реакции с образованием нафтиленсульфидов не только линейной, но и разветвленной структуры: преобладающая при высоких температурах реакция дегидроконденсации нафталина под действием $AlCl_3$ и сульфидирование серой образующихся олигонафтиленов;

- взаимодействие двухъядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами и серы в присутствии $AlCl_3$ протекает через промежуточное образование соответствующих циклических ароматических сульфидов, и структура образующихся олигоарилсульфидов определяется устойчивостью мостиковой связи между ароматическими ядрами;

- циклические ароматические сульфиды под действием $AlCl_3$ при температуре 230 °С претерпевают разрыв сульфидных связей с образованием олигоарилсульфидов, идентичных продуктам конденсации с серой в присутствии $AlCl_3$ соответствующих двухъядерных аренов с неконденсированными бензольными ядрами: дибензотиофен - линейного строения, а феноксатиин и тиантрен - олигофеноксатииновых и олиготиантrenoвых структур циклоцепного строения.

Практическая значимость. Впервые изучена возможность получения новых термостойких олигонафтиленсульфидов, перспективных для использования в микроэлектронике; обладающих фоточувствительными свойствами низкоплавких олиго(2,2'-дифениламин)сульфидов, представляющих интерес для получения на их основе органических фотопреобразователей; нелетучих олигоарилсульфидов, в которых фрагменты 1,4-бис(трихлорметил)бензола связаны сульфидными связями – потенциальных модифицирующих добавок в резиновые смеси и компонентов полимерных композиций. Диссертантом предложен удобный метод синтеза востребованных олигомеров с использованием в качестве реагента подлежащей утилизации избыточной элементной серы.

Практическая значимость диссертационной работы демонстрируется и примером химической модификации полученного олиго-2,2'-дифениленсульфида с образованием металлополимерного комплекса с хромтрикарбонильной группой, являющейся перспективным направлением в разработке инновационных проектов.

Основные результаты рецензируемой работы, способствующие развитию одного из рациональных путей синтеза ароматических сульфидов, представляют интерес для специалистов, занимающихся синтезом органических соединений серы, и могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, в других научных центрах России, а также при преподавании курса органической химии.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений так как они получены с привлечением взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа. Структуры полученных соединений подтверждены ИК-, ЯМР- и масс-спектрами, выполнены элементный, рентгеноструктурный и термогравиметрический анализы образцов синтезированных продуктов. Приведенные в диссертации методики воспроизводимы.

Апробация работы. Результаты работы автором докладывались на IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), XIV, XVIII и XIX Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик 2007,

2011, 2012), XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012), 17 Международной научно-практической конференции «Техника и технология: новые перспективы развития» (Москва, 2015), International Scientific Forum “Butlerov Heritage-2015” (Kazan, 2015) и Мини-Симпозиуме «Бутлеровское наследие - 17-18» (Казань, 2018), VI Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки XXI века» (Москва, 2016), XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), на конференциях «Научные аспекты современных исследований» (Новосибирск, 2017), «Нефть. Газ. Энерго. 2017» (Оренбург, 2017), «Наследие И.М. Губкина: интеграция образования, науки и практики в нефтегазовой сфере» (Оренбург, 2018), «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 2018).

Публикации. 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 в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы.

Личный вклад автора. Выполненная диссертантом работа характеризуется высоким научным уровнем, содержит значительный объем изученных литературных источников, а автор, безусловно, обладает высокой квалификацией химика-синтетика, позволившей успешно реализовать поставленные цели и задачи, получить убедительные результаты, профессионально их обосновать и опубликовать научные работы по теме диссертации.

Замечания по работе. Рецензируемая диссертация написана грамотным языком, легко читается. Вместе с тем следует отметить следующие замечания:

1. В литературном обзоре и, отчасти, в обсуждении результатов качество некоторых рисунков и схем химических реакций оставляют желать лучшего. Они либо размыты, либо имеют низкое разрешение. Можно рекомендовать автору более активно использовать в дальнейшей работе редакторы химической графики и визуализаторы молекулярных 3D структур.
2. В работе не везде корректно и полно описаны ИК спектры синтезированных продуктов. Так, например, на стр. 72, 80, 85 и 92, а также в экспериментальной части не указаны типы колебаний связей рассматриваемых полос (валентные или деформационные). Для полноты картины следовало бы привести рисунок ИК спектра хотя бы одного типичного представителя полученных олигоариленсульфидов. Для получения ИК спектра в цифровом виде можно зарегистрировать его на современном ИК Фурье-спектрометре, которые доступны сейчас в центрах коллективного пользования, а не на морально устаревшем UR-20.
3. На стр. 75 приведены данные об энтальпии образования линейных и разветвленных олигонафтиленсульфидов и сделан вывод о большей устойчивости разветвленных структур, однако, ни в обсуждении результатов, ни в экспериментальной части не указано каким способом были вычислены данные значения. Вызывает некоторое удивление, что энтальпии образования рассматриваемых структур различаются почти в 2 раза, хотя на представленных рисунках элементарные структурные звенья содержат одинаковое количество атомов и различаются только расположением атома серы.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку работы Корнеевой Л.А. Результаты и выводы, сделанные на основании большого и тщательно выполненного эксперимента, не вызывают сомнений и возражений.

По результату рецензирования представленной к защите работы Корнеевой Любови Александровны можно сделать следующее заключение – диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая позволила разработать методы синтеза новых олигоариленсульфидов, что вносит весомый вклад в развитие органической химии. Полученные диссертантом подходы могут в дальнейшем способствовать разработке процесса утилизации избыточной в Российской Федерации элементной серы. В связи с этим научная работа Корнеевой Л.А. имеет как научную, так и практическую ценность.

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.

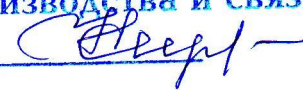
Официальный оппонент

доцент кафедры химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», кандидат химических наук по специальностям 02.00.03 – Органическая химия, доцент


Блохин Игорь Васильевич

23 мая 2019 года



Подпись Блохина И.В.
заверяю. Начальник отдела
делопроизводства и связи


Адрес организации: ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет» 300026, Тульская обл., г.Тула, проспект Ленина, д. 125.

Тел.:+7 (905) 628-82-02, E-mail: blokhiniv@mail.ru