

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Ю.В. Томилов, д.х.н. В.В. Семенов, д.х.н., проф. М.М. Краюшкин рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Лялина Бориса Васильевича «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза» (научный консультант – д.х.н., проф. Петросян В.А.), доложенную на Ученом Совете ИОХ РАН 11 марта 2021 года (протокол № 1) и представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3.– Органическая химия, установила:

Диссертационная работа Лялина Б.В. «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза» вносит весомый вклад в методологию электрохимии органических соединений и посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес. Предложенное Лялиным Б.В. новое научное направление в синтезе практически значимых соединений и их прекурсоров открывает широкие возможности разработки эффективных, экологически привлекательных методов получения данных продуктов.

**Актуальность работы.** Накопленный опыт работ по органическому электросинтезу выявил его широкие перспективы применительно к различным областям синтетической химии. Химический синтез практически важных соединений часто затрудняется образованием больших количеств трудно утилизируемых отходов. Применение же методов электроорганического синтеза позволяет решать подобные проблемы путем замены однократно используемых, нередко токсичных химических реагентов на электрический ток. Поэтому, развитие электрохимических подходов для создания эффективных и экологичных способов синтеза практически

полезных веществ или их прекурсоров несомненно является актуальной задачей. Для решения поставленных в диссертационной работе задач широко использован один из наиболее эффективных электросинтетических подходов – «парный» электролиз. Важным достоинством этого подхода является получение на обоих электродах интермедиатов, участвующих в синтезе целевого вещества. В рамках «парного» электролиза в работе использован и еще один метод современной электрохимии органических соединений, дающий возможность уменьшить образующиеся в реакциях отходы и отказаться от применения токсичных химических реагентов: это электрокаталитические процессы с участием редокс-медиаторов. К преимуществам используемых электросинтетических методов следует также отнести мягкие условия их реализации. Всё это открывает хорошие перспективы для осуществления процессов «зеленой» химии, особенно при использовании водных сред.

**Научная новизна.** В диссертационной работе развиты новые представления о механизме галогенирования пиразолов и найден ряд закономерностей, которые могут быть полезны при осуществлении химического синтеза 4-галогенпиразолов. Установлено, что эффективность данных процессов определяется скоростью внутримолекулярного переноса галогена от атома азота к углероду в образующемся в реакции в качестве интермедиата *N*-галогенпроизводном.

Выполнен комплекс исследований по эффективному электросинтезу *N*-хлораминов, отличающихся принципиальной новизной. Проведена серия оригинальных разработок по количественному получению монохлорамина, а также ряда первичных и вторичных алифатических *N*-хлораминов. Исследованы закономерности протекания данных процессов.

Развита методология электрокаталитического окисления спиртов и карбонильных соединений в водных щелочных растворах с участием NiO(OH) в качестве редокс-медиатора, непрерывно регенерируемого в процессе электролиза. Впервые разработаны легко масштабируемые,

эффективные методы электрохимического получения адипиновой, глутаровой, (гет)арил(окси)алкановых и пиразолкарбоновых кислот, используемых при получении полимеров, пластификаторов, лекарственных препаратов, душистых веществ, а также в качестве промежуточных продуктов в синтезе инсектицидов.

Впервые разработан эффективный метод электрокаталитического получения азо(гет)аренов. Эти соединения применяют для получения лекарственных веществ, в органическом синтезе и в качестве энергоемких соединений.

**Практическая значимость работы.** Впервые выполнен комплекс разработок по электрохимическому галогенированию (хлорирование, бромирование и иодирование) пиразолов в водных растворах галогенидов щелочных металлов. Разработаны экологически привлекательные, более эффективные, чем их химические аналоги, способы электросинтеза 4-галогенпиразолов, находящих применение в качестве реагентов органического синтеза и полупродуктов синтеза лекарственных препаратов, инсектицидов и гербицидов.

Предложены новые, высокоэффективные методы электросинтеза хлораминов Б, Т и ХБ. Разработаны технологическая схема и лабораторный регламент электрохимического получения хлорамина Б, включающий стадии электрогенерации хлора и щелочи, получения соли *N*-хлорамида бензолсульфокислоты, выделения целевого продукта и очистку отработанных водных растворов NaCl от органических примесей. Значительным преимуществом данного способа перед химическим является применение очищенных водных растворов NaCl на стадии получения хлора и щелочи, что делает предлагаемый метод малоотходным.

Выполнен комплекс исследований по использованию полученных электрохимическим путем *N*-хлоралкиламинов в синтезе практически важных соединений (1,2-диалкилдиазиридинов, бензотиазолсульфенамидов, гидразина и фенилгидразина). Предложены новые подходы к процессам

получения вышеуказанных соединений. Показана возможность рецикла отработанных растворов NaCl в этих процессах без снижения выхода целевых продуктов, что обуславливает их экологическую привлекательность.

**Степень достоверности** обеспечивается тем, что экспериментальные работы проведены на современном, сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений подтверждены данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии, элементного анализа. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полные тексты статей и книг.

**Личный вклад соискателя** состоит в определении направления исследований, выполнении экспериментов, обработке, интерпретации и обобщении результатов. Все выводы работы опираются на результаты, полученные автором лично или при непосредственном его участии.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы**. Соискатель имеет 86 публикаций, в том числе 52 публикации по теме диссертации. Из них **31 статья (в том числе 2 обзора) в рецензируемых журналах, включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, 1 авторское свидетельство на изобретение и 20 тезисов на Всероссийских конференциях.**

Исходя из вышеизложенного, комиссия заключила, что по актуальности, объему и новизне полученных результатов диссертационная работа Лялина Б.В. **«Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза»** соответствует критериям пунктов 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденном постановлением Правительства российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Лялина Б.В. к защите на диссертационном совете

ИОХ РАН 24.1.092.01 по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Магдесиева Т.В., Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»; д.х.н., с.н.с. Кузнецов Н.Ю. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук); д.х.н., проф. Яштулов Н.А. Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите докторской диссертации Лялина Б.В. «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза» принято 10 декабря 2021 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю.В.

д.х.н. Семенов В.В.

д.х.н., проф. Краюшкин М.М.

Подписи д.х.н., проф. Томилова Ю.В., д.х.н. Семенова В.В., д.х.н., проф. Краюшкина М.М. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

10 декабря 2021 г.



Коршевец И.К.