

Отзыв

на автореферат диссертации Доронина Михаила Максимовича «Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности» представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия

Органические соединения серы широко используются в медицине, промышленности и органическом синтезе. Однако несмотря на востребованность такого рода веществ, методы введения атома серы в органические молекулы разработаны недостаточно. Наиболее перспективными в этом плане являются реакции окислительного сочетания, поскольку позволяют включить атом серы в состав молекулы в одну стадию. Особый интерес представляет электрохимическое окислительное сочетание, поскольку оно позволяет избежать применения дорогостоящих катализаторов и эквивалентных количеств окислителей. В связи с этим, диссертация М. М. Доронина, посвящённая поиску новых методов введения атома серы с помощью окислительного сочетания, несомненно является **актуальной**.

Автором проделан большой объём сложной экспериментальной работы. Для введения атома серы в органические молекулы использовано шесть синтетических подходов, отражённых в соответствующих главах. Примечательно, что эти реакции проведены автором впервые, поэтому **научная новизна и практическая значимость** представленного материала не вызывает сомнений. Зачастую результаты превращений оказались неожиданными, что говорит о фундаментальной значимости работы для развития органического синтеза. Например, в реакциях винилазидов тиофенолами образовывались гем-бистеоенамины, впервые в реакции сульфонилировании алкенов введены относительно инертные дисульфиды. Впервые описан синтез α -сульфонилированных кетазинов из винилазидов и сульфидов натрия. Существенным достижением автора и украшением работы является образование различных продуктов в реакциях сульфонилирования винилазидов сульфидом натрия при применении различных катализаторов. Факт влияния катализатора на вид продуктов логично объяснён ролью координации ионов металлов в процессах гашения и димеризации промежуточных иминильных радикалов. Этот результат хорошо отражён в выводах, но почему-то не попал в раздел «научная новизна», хотя является весьма важным.

Диссертационное исследование выполнено на высоком уровне с использованием физических методов исследования. Спектроскопия ЯМР применена не только для установления структуры продуктов, но и в аналитических целях – для оптимизации выходов продуктов превращений. В более сложных случаях строение установлено методом рентгеноструктурного анализа. Исходя из этого, результаты работы следует считать **достоверными**.

Однако при чтении автореферата возникли следующие вопросы:

1. Неясна мотивация использования винилазидов в качестве исходных соединений. Следовало, например, сказать, где могут быть использованы продукты введения серы в их молекулы? В названии диссертации в качестве исходных веществ фигурируют не винилазиды, а стиролы. Используемые винилазиды из-за наличия функциональной азидной группы лишь с натяжкой можно считать стиролами, что

нашло отражение в результатах работы: азидная группа реагирует во всех превращениях. К тому же собственно стирилам посвящена лишь одна глава из шести (см. схему 1, стр. 3).

2. На странице 4 и далее встречаются выражения типа «радикальный C-S\N-N каскад». Следует использовать общеупотребительные термины и писать, например, «каскадная реакция» или «домино процесс».
3. На странице 4 сказано: «Предложен уникальный электрохимический подход к синтезу N-незамещенных гем-бистеоминаминов». При этом не объяснено, в чём его уникальность? Такие утверждения необходимо подкрепить сравнением с существующими методами, приводя соответствующие ссылки.
4. На странице 2 и далее использована аббревиатура «НАТ» без расшифровки. На странице 5 из контекста становится понятно, что имеется в виду hydrogen atom transfer. Однако применение английской аббревиатуры в русскоязычном тексте без всякого пояснения не является корректным (например, мы пишем ДНК, но не DNA).
5. По предположению автора в процессах дисульфирования винилазидов, образования енаминосulфонов и синтеза винилсульфонов (схемы 1.3, 2.3 и 3.3) реакции вызываются йодом, выделяющимся при анодном окислении йодид-аниона фонового электролита. Было бы интересно проверить эту гипотезу, используя добавление йода к субстратам без использования электрического тока.

В целом, работа выполнена на высоком уровне и её результаты, несомненно, будут полезны для развития химии органических соединений серы. Высказанные замечания не затрагивают существа и выводов работы, а являются скорее пожеланием автору более внимательно относиться к описанию результатов своих исследований.

Таким образом, по актуальности, объёму и научной новизне, диссертация М. М. Доронина полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», учреждённого постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автор – Доронин Михаил Максимович заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Кандидат химических наук,
доцент кафедры химии природных
и высокомолекулярных соединений
химического факультета
Южного федерального университета,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 7,
E-mail: kosuzd@mail.ru

К.Ф. Суздалев

К.Ф. Суздалев

Подпись к.х.н., доцента кафедры
ХП и ВС Константина Филипповича
Суздалева заверяю,
декан химического факультета ЮФУ



Е.А. Распопова