

Отзыв официального оппонента Травеня Валерия Фёдоровича  
по диссертационной работе Нечаева Максима Андреевича

**«НОВЫЕ РЕАКЦИИ ХАЛЬКОГЕНИРОВАНИЯ И  
ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ ЦИКЛООЛЕФИНОВ И  
АЗАБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТЕНОВ»,**

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

**Актуальность темы диссертации**

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений, поскольку в современной препаративной органической химии реакция электрофильного присоединения к кратной связи – один из основных инструментов функционализации органических соединений, позволяющий вводить в структуру сразу два заместителя и открывающий путь к широкому спектру продуктов. Среди этих реакций галогенсульфенилирование непредельных соединений имеет особое значение для получения серосодержащих лекарственных препаратов. Учитывая сказанное, цель рецензируемой работы - создание новых сульфенилирующих систем на основе устойчивых производных сульфоксильной кислоты - тиобисаминов и аминосульфенатов, являющихся слабыми электрофильными реагентами, синтетические возможности которых могут быть расширены за счет их активации кислотами Льюиса – следует признать весьма актуальной.

**Общая структура работы**

Диссертационная работа М.А. Нечаева изложена на 216 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка

цитируемой литературы (250 наименований) и приложения. Содержит 41 таблицу, 8 схем и 6 рисунков.

### **Литературный обзор**

Автор справедливо отмечает, что интерес к производными азабициклоалкенов, вызван как биологической активностью самих азабициклических производных, так и возможностью их использования в качестве полупродуктов в синтезе биологически активных соединений. В то же время в реакциях электрофильного присоединения указанные соединения изучены незаслуженно мало. Литературный обзор работы М.А. Нечаева в значительной мере восполняет этот пробел. Он состоит из двух частей и изложен на 60 страницах. В первой части обзора обсуждаются методы синтеза азабициклических соединений. Во второй части излагаются свойства и реакции этих соединений. Обзор обстоятелен, обсуждает около 190 литературных источников и, несомненно, заслуживает отдельной публикации.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

Новизна диссертационной работы заключается в разработке новых сульфенилирующих систем на основе производных сульфосиловой кислоты (тиобисаминов, аминосульфенатов), в изучении регио- и стереохимических особенностей галогенсульфенилирования, в расширении синтетического потенциала реакций сульфенгалогенирования органических непредельных соединений.

К числу наиболее существенных научных результатов диссертации можно отнести следующие.

1. Взаимодействием циклогексена, норборнена, циклогексадиена-1,4 и циклооктадиена-1,5 с тиобисморфолином (ТБМ) +  $\text{SOHal}_2$  (Hal=Cl, Br) и тиобиспиперидином (ТБП) +  $\text{SOHal}_2$  (Hal=Cl, Br) с высокими выходами получены *транс*-ди( $\beta$ -галогеналкил)сульфиды. Этот метод исключает необходимость работы со свежеполученным  $\text{SCl}_2$ .

2. Автор не только успешно разработал препаративный метод галогенсульфенилирования с применением устойчивых реагентов, но и получил определенные данные о его химизме. На основе полученных результатов убедительно предполагается, что при взаимодействии алкенов с тиобисаминами в присутствии тионилгалогенидов реализуется последовательная активация S-N связей тиобисамина. Такая схема подтверждается, в частности, тем, что при взаимодействии норборнена с тиобисморфолином +  $\text{SOCl}_2$  основным продуктом реакции найден сульфенамид. Кроме того, можно отметить еще одно важное наблюдение: галогенсульфенилирование циклооктатетраена в указанных условиях в течение 2 часов сопровождается образованием сложной смеси продуктов, а увеличение времени реакции до 24-48 часов дает единственный продукт – дихлортиациклан. Из этого следует, что изучаемые реакции – обратимы и в соответствующих условиях сопровождаются образованием термодинамически наиболее устойчивых соединений.
3. Успешно проведена активация тиобисаминов и с применением триметилсилилгалогенидов: во всех случаях выделены  $\beta$ -галогеналкилсульфенамиды, что согласуется с протеканием реакции с промежуточным образованием *in situ* аминосульфенгалогенидов.
4. В связи с высокой биологической активностью азабициклоалканов и азабициклоалкадиенов изучено поведение аза-аналогов норборнена и норборнадиена в реакциях галогенирования и галогенсульфенилирования. Полученные результаты расширяют синтетический потенциал азабициклов в поиске биологически активных соединений.

Перечисленные результаты получены на высоком научном и экспериментальном уровне. Они существенно расширяют возможности применения реакций галогенсульфенилирования в органическом синтезе.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений**

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как все полученные образцы проанализированы современными физико-химическими методами (спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия), состав новых полученных соединений подтвержден данными элементного анализа. Для ряда ключевых структур авторы получили и данные рентгеноструктурного анализа.

### **Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики**

Разработан метод синтеза ди- $\beta$ -галогенсульфидов, включающий электрофильное сульфенилирование непредельных соединений тиобисаминами в присутствии тионилгалогенидов. Предложен метод получения  $\beta$ -галогенсульфенамидов из алкенов путем их сульфенилирования тиобисаминами и аминосульфенатами в присутствии триметилсилилгалогенидов. Разработан метод синтеза сульфонамидов из алкенов путем окисления продуктов электрофильного сульфенилирования алкенов. Изучены реакции электрофильного присоединения к производным 2-азабицикло[2.2.1]гепт-5-ена и 7-азабицикло[2.2.1]гептадиена.

### **Общая характеристика диссертационной работы**

В полном соответствии с поставленными задачами разработаны новые сульфенилирующие системы на основе производных сульфоксиловой кислоты (тиобисаминов, аминосульфенатов), изучены регио- и стереохимические особенности присоединения, возможности дальнейшей модификации продуктов, расширен синтетический потенциал реакций сульфенгалогенирования органических непредельных соединений.

Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации. Опубликованные работы в достаточной мере отражают основные результаты исследования. Содержание диссертации и опубликованных работ соответствуют теме диссертации и научной специальности.

### **Замечания**

При ознакомлении с работой можно сделать некоторые замечания.

1. В ходе выполнения работы создан препаративный метод галогенсульфенилирования с применением тиобисаминов в присутствии тионилгалогенидов. Диссертант получил ряд данных о химизме протекающих при этом реакций, однако эти данные не объясняют, как активируются связи сера-азот в тиобисамине
2. Автор неоднократно подчеркивает, что разработанные им реакции открывают путь к синтезу биологически активных соединений. В работе, однако, не указывается, обладают ли какой-либо биологической активностью вновь синтезированные соединения.

Следует подчеркнуть, что высказанные замечания касаются лишь обсуждения результатов работы, но не затрагивают ее основные выводы.

### **Заключение по диссертационной работе в целом**


В целом, диссертация Нечаева Максима Андреевича представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Полученные научные результаты имеют существенное значение для расширения синтетического потенциала реакций сульфенгалогенирования органических непредельных соединений.

По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к кандидатской диссертации на соискание учёной степени

кандидата наук, её автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия». В работе разработаны новые сульфенилирующие системы на основе производных сульфоксиловой кислоты (тиобисаминов, аминосульфенатов), расширен синтетический потенциал реакций сульфенгалогенирования органических непредельных соединений.

Автор работы, Нечаев Максим Андреевич, несомненно, достоин присуждения ему искомой степени – степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заслуженный деятель науки РФ,  
профессор

  
(Валерий Фёдорович Травень)

Почтовый адрес  
составителя: 125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл.,  
д. 9

Телефон: 8-(499)-978-94-07

Адрес электронной почты:  
valerii.traven@gmail.com

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

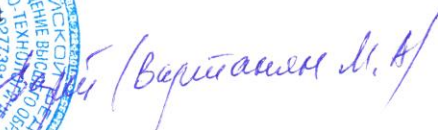
Должность: Руководитель ВХК РАН, д.х.н., профессор

Подпись В. Ф. Травеня заверяю:

12.10.2016

Ученый секретарь Российского химико-  
технологического университета  
имени Д. И. Менделеева





В диссертационный совет Д 501.001.97  
при федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Травень Валерия Федоровича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Нечаева Максима Андреевича на тему «Новые реакции халькогенирования и галогенирования циклоолефинов и азабицикло[2.2.1]гептенов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Я согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их обработку. Сведения об официальном оппоненте прилагаю.

Приложение: упомянутое на 1 л

Доктор химических наук  
02.00.03 – органическая химия  
профессор

Травень В.Ф.



## Приложение

1. Травень Валерий Федорович, гражданин РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), профессор кафедры органической химии.
3. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
4. Адрес места работы:  
125047, г. Москва, Миусская пл., д.9; тел.: (499) 978-94-07  
valerii.traven@gmail.com  
<http://www.muotr.ru>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации за последние 5 лет:  
Милевский Б. Г., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Сухоруков А. Ю., Травень В. Ф. Синтез 3-аминометил-4-гидроксикумаринов и их ретрореакция Манниха в диметилсульфоксиде // Известия АН. Серия химическая. 2015. № 2. С. 423-428.  
Пожарская Н.А., Зайцев М.А., Травень В.Ф. Синтез и изучение спектральных свойств новых 2,5-дизамещенных оксазолов кумаринового ряда // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 1 (160). С. 73-75.  
Лебедев В. С., Милевский Б. Г., Соловьёва Н. П., Чибисова Т. А., Кажева О. Н., Дьяченко О. А., Александров Г. Г., Травень В. Ф. Таутомерные формы арилгидразонов 4-гидрокси-3-формилкумарина // Химия гетероциклических соединений. 2014. №8. С. 1174-1182.  
Bochkov A.Y., Akchurin I.O., Traven V.F., Dyachenko O.A. NIR-fluorescent coumarin-fused BODIPY dyes with large Stokes shifts // Chemical Communications. 2013. V. 49. P. 11653-11655.  
Bochkov A.Y., Traven V.F., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Barachevsky V.A., Beletskaya I.P. Synthesis of 3-(5-methylthiophen-2-yl)coumarins and their photochromic diheteroarylethene derivatives // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2013. V. 50. № 4. P. 891-898.  
Traven V.F., Bochkov A.Y. Synthesis and photochromism of aryl(heteroaryl)- and diheteroarylethenes – coumarin derivatives // Heterocyclic Communications. 2013. V. 19. № 4. P. 219-238.  
Милевский Б. Г., Чибисова Т. А., Соловьёва Н. П., Анисимова О. С., Лебедев В. С., Иванов И. В., Травень В. Ф. Синтез и строение оснований Шиффа на основе 4-гидрокси-3-формилкумарина и диаминов // Химия гетероциклических соединений. 2012. №12. С. 1903-1915.

Доктор химических наук  
02.00.03 - органическая химия  
профессор, Заслуженный деятель науки РФ

Травень В.Ф.