

РЕЦЕНЗІЯ

**офіційного рецензента – доктора хімічних наук, професора,
завідувача відділу хімії елементоорганічних сполук**

Інституту органічної хімії НАН України

Ониська Петра Петровича

на дисертацію Бородкіна Ярослава Сергійовича

**«Біс(1,1-дигідрополіфтороалкіл)сульфіди, біс(2-фторо-2-полі-
фтороалкілвініл)сульфіди і біс(поліфтороалкілацетиленіл)сульфіди.**

Синтез і хімічні властивості»,

подану до захисту у спеціалізовану вчену раду

в Інституті органічної хімії НАН України на здобуття наукового ступеня

доктора філософії

у галузі знань 10 – Природничі науки

за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність обраної теми дисертації.

Об'єкти дослідження дисертації поєднують в своїй структурі важливі як в синтетичному, так і в прикладному відношенні типи сполук: сульфіди, сульфони та гетероциклічні сполуки. Модифікація молекул шляхом введення атомів флуору стала на сучасному етапі важливим інструментом модифікації їх фізико-хімічних та біологічних властивостей та створення перспективних структур для синтетичної та фармацевтичної хімії, агрономії та нових матеріалів. В цьому аспекті дисертаційна робота Бородкіна Я. С., націлена на «розробку методів отримання біс(поліфтороалкіл)сульфідів та їх похідних, з подальшим дослідженням хімічних властивостей отриманих сполук, використання похідних біс(2-фторо-2-поліфтороалкілвініл)сульфідів для одержання різних типів фтороалкілвінілів гетероциклічних сполук», є безумовно перспективним та актуальним завданням, важливим як в теоретичному, так і практичному відношенні.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана у виконана у відділі хімії органічних сполук сірки ІОХ НАН України в межах наукової теми: «Фторовмісні сіркоорганічні сполуки, отримані на основі 1,1-дигідрополіфтороалкілсульфідів і сульфонів, як

аглікони в синтезах глікозидів нових типів» (2016-2020 рр, Номер державної реєстрації 0115U004727).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Мета і задачі дослідження сформульовані вірно, матеріали розділів викладено у відповідності з метою та сформульованими задачами.

Для виконання задач та досягнення мети використані сучасні методи органічного синтезу, спектроскопія ЯМР, рентгеноструктурний аналіз, хроматографія. Комплексне застосування даних методів дозволяє вирішити задачі дослідження та отримати достовірні результати, на яких базуються зроблені обґрунтовані висновки.

Дисертаційна робота Бородкіна Я. С. викладена на 151 сторінці і складається зі вступу, літературного огляду, двох розділів обговорення власних результатів, експериментальної частини, загальних висновків, списку використаних джерел, що включає 108 найменувань. Робота включає анотацію, містить 3 таблиці та 21 рисунок.

В літературному огляді розглянуто синтез та властивості похідних 1,4-оксатіїнів. Розділ написаний кваліфіковано, матеріал огляду структуровано за ступенем гідроізотопності гетероциклу, висвітлені реакції, що включають розкриття циклу, участь атома сульфуру, поширеність серед природних сполук, деякі біологічні властивості, застосування в органічному синтезі медицині та агрономії. В результаті зроблено висновок про перспективність синтезу та виявлення потенціалу малодосліджених похідних із поліфлуороалкільними групами.

В другому розділі розглянуто синтез та властивості похідних біс(поліфтороалкіл)сульфідів, а в *третьому* – відповідних сульфонів. Розроблено зручний метод синтезу біс(поліфтороалкіл)сульфідів, що базується на реакції відповідних поліфтороалкілтрифлатів із сульфідом натрію. Виявлено, що сульфіди і сульфони суттєво відрізняються за здатністю до дегідрофторування, яке залежить також від довжини поліфлуороалкільного

замісника. Для дегідрофторування сульфідів розроблено метод з використанням нетривіальних сильних основ – N-алкілтриамідофосфазосполук, тоді як для сульфонів використано систему триетиламін-тритметилхлоросилан. В той же час для формування потрійного зв'язку дегідрофторування в присутності основ виявилося непридатним, тому був розроблений інший підхід: взаємодія поліфлороалкільдегіду з ацетил(диметоксифосфоріл)діазометаном та наступна реакція солі одержаного поліфлороалкіну із дихлоридом сульфуру. В результаті синтезовано перший представник біс(поліфлороалкініл)сульфідів. Автор вдало демонструє багатий синтетичний потенціал одержаних ненасичених похідних. Взаємодія із амінами, водою, спиртами дозволила одержати функціоналізовані енаміни або іміни, алкоксипохідні, шестичленні оксатіагетероцикли з різною валентністю атома сульфуру та різним ступенем гідрованості. Циклоприєднання з діазометаном приводить до цікавих сполук, що поєднують у своїй структурі поліфлуороалкільні фрагменти та два піразольних цикли, з'єднані атомом сульфуру. Деякі з них утворюють металополімерні комплекси з нітратом срібла. Цікавою знахідкою є ініційоване тетрахлоридом титану незвично легке перетворення дифлуорометильної групи в піразольному циклі в дихлорометильну. Наступний гідроліз приводить до синтетично перспективного піразолілальдегіду. Генерування ненасиченого зв'язку в біс(тетрафлуоропропіл)сульфоні та наступне циклоприєднання із триметилсилілазидом приводить до відповідного біс-триазолу, N-циклоалкілюванням якого дигідропіраном одержано сполуку, яка виявила високу антивірусну активність.

Експериментальна частина дисертації представлена в четвертому розділі, в якому детально описані синтетичні та фізико-хімічні експериментальні дані, наведені фізико-хімічні характеристики одержаних сполук.

Викладене вище свідчить про достатній рівень обґрунтованості висновків та рекомендацій дисертаційного дослідження. Висновки відповідають поставленим завданням та відображаються в оприлюдненій анотації дисертації. По-

ствалені задачі дисертаційного дослідження у цілому розкриті в повному обсязі.

Достовірність та наукова новизна одержаних результатів.

Достовірність результатів роботи визначається широким та вмілим використанням сучасних фізико-хімічних методів (^1H , ^{13}C , ^{19}F -ЯМР спектроскопія, хроматографія, рентгеноструктурний аналіз), для виділення та встановлення будови синтезованих сполук.

Наукова новизна роботи полягає у розробці нових методів синтезу поліфтороалкілсульфідів та сульфонів, розкритті синтетичного потенціалу цих сполук, виявленні особливостей їх реакцій в порівнянні із нефлуорованими аналогами, виявленні залежності реакцій від валентності атома сульфуру та природи поліфлуороалкільного замісника, синтезі нових ациклічних та гетероциклічних сполук, перспективних для органічного синтезу, біомедичної хімії та агрономії.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у 4 наукових статтях в авторитетних міжнародних та українських фахових журналах, шести тезах доповідей у матеріалах всеукраїнських та міжнародних наукових конференцій.

Оцінка змісту дисертації.

В цілому дисертантом виконана велика за обсягом і важлива як в теоретичному, так і практичному відношенні робота, виявлені цікаві неочікувані перетворення. Розроблено синтетичні підходи до маловідомих типів сполук – біс(поліфлуороалкіл)сульфідів та сульфонів, їх ненасичених аналогів, досліджено властивості цих сполук та виявлено можливості їх застосування в органічному синтезі та одержання практично корисних речовин.

Синтезовано багато нових сполук із складними фармакофорними фрагментами, що потребувало неабияких зусиль та демонструє синтетичну майстерність автора та правильний вибір методологічних підходів. Виявлені

сполуки з біологічною активністю можуть слугувати певною базою для дизайну структур для практичного використання.

Анотація відповідає змісту і основним положенням дисертації і не містить інформації, яка була б відсутньою в роботі. Висновки дисертації є обґрунтованими. Анотацію та текст дисертації оформлено відповідно до вимог діючого Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів».

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

Загалом високо оцінюючи дисертаційну роботу Бородкіна Я. С. варто зазначити окремі побажання та дискусійні питання:

1. У дисертації досліджені поліфлуороалкільні похідні дво- та шестивалентного сульфуру – сульфіди і сульфони. Разом з тим, синтезовані тільки окремі представники відповідних сульфоксидів (сполуки 2.38b,c, 3.9b,c). Було б доцільним детально порівняти властивості цих цікавих похідних 4-валентного сульфуру із відповідними сульфідами і сульфонами.
2. В розділі **3.5.1.2** (с. 87) повідомляється що «Нами було проведено низку дослідів, що продемонстрували порівняно невелику активність отриманих біс(піразоліл)сульфонів **3.17 (a-c)** та **3.18 (a-c)** в реакціях комплексоутворення з солями різних металів.... (Схема 3.21)». Із схеми 3.21 можна зробити висновок, що комплекси взагалі не утворюються. В цьому аспекті неясно, що означає «продемонстрували порівняно невелику активність»?
3. В дисертації зустрічаються поодинокі орфографічні та стилістичні недоліки, комп’ютерні друкарські помилки.

Вказані зауваження не зачіпають суті роботи, є суто технічними, або носять характер побажань і не впливають на її цінність.

Загальний висновок та оцінка дисертації.

Дисертаційна робота Бородкіна Ярослава Сергійовича «*Bis(1,1-дигідрополіфтороалкіл)сульфіди, біс(2-фторо-2-полі-фтороалкілвініл)сульфіди*

i біс(поліфтороалкілацетиленіл)сульфіди. Синтез і хімічні властивості» є самостійним, завершеним науковим дослідженням.

Актуальність обраної теми досліджень, обґрунтованість наукових положень та висновків і запропонованих автором рекомендацій, сформульованих у дисертації, достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота їх викладу в опублікованих працях свідчать про наукову самостійність автора, високий рівень підготовленості дослідження.

Одержані автором результати забезпечують вирішення актуального наукового завдання в галузі 10 Природничі науки.

Дисертаційна робота Бородкіна Ярослава Сергійовича на тему «*Біс(1,1-дигідрополіфтороалкіл)сульфіди, біс(2-фторо-2-поліфтороалкілвініл)сульфіди і біс(поліфтороалкілацетиленіл)сульфіди. Синтез і хімічні властивості*» відповідає спеціальності 102 – Хімія та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах) затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року №261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року №283), пунктам 6-9 “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії” затвердженого постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

Рецензент:

**Завідувач відділу хімії елементоорганічних сполук
Інституту органічної хімії НАН України,
доктор хімічних наук, професор**

Петро ОНІСЬКО

