ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пакеевой Анны Аркадьевны «Эффективные методы синтеза селенсодержащих гетероциклических соединений на базе дигалогенидов селена», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Актуальность представленной диссертационной работы обусловлена устойчивым интересом к химии органических соединений селена и поиску эффективных способов получения новых селенсодержащих гетероциклических систем. Соединения селена представляют интерес как с точки зрения фундаментальной химии, так и ввиду широкого спектра возможных областей применения, в частности в медицинской химии и материаловедении. При этом развитие практических подходов к их синтезу требует создания селективных методов, позволяющих контролируемо формировать сложные циклические структуры и осуществлять их дальнейшую функционализацию.

Особое значение в этом отношении имеют дигалогениды селена, способные выступать реагентами электрофильного присоединения и обеспечивать образование новых связей C–Se и C–X. Использование таких реагентов в реакциях с циклическими и ациклическими алкенами открывает возможности для получения ранее недоступных полициклических и моноциклических селенсодержащих соединений. Дополнительный интерес представляет использование анхимерного содействия атома селена, позволяющего направленно активировать галогенсодержащие фрагменты и проводить последующие реакции нуклеофильного замещения. В этой связи разработка атом-экономных и однореакторных методов синтеза селенсодержащих гетероциклов является актуальной задачей современной элементоорганической химии. Важно подчеркнуть особую роль Иркутского института химии, где дигалогениды селена впервые были введены в практику селеноорганического синтеза. Поэтому обращение автора к использованию этих реагентов опирается на сформировавшееся в ИрИХ научное направление и одновременно развивает его, предлагая новые синтетические подходы и расширяя круг доступных селенсодержащих гетероциклических соединений.

Целью диссертационной работы являлась разработка эффективных методов синтеза селенсодержащих гетероциклических соединений на основе дигалогенидов селена. Для достижения поставленной цели автором решён комплекс задач, включающий разработку методов получения и функционализации 2,3-дизамещённых 9-селенобицикло[4.2.1]нонанов, синтез селенобициклононадиенов на основе циклоприсоединения дигалогенидов селена к циклооктатетраену, получение 2,6-бис(органилсульфанил)- и 2,6-бис(*N*-органил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонанов, а также исследование реакций дигалогенидов селена с аллилуксусной кислотой и диаллилмалонатом.

Диссертационная работа построена логично и включает введение, три главы, выводы и список литературы, насчитывающий 119 наименований. Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные подходы к синтезу насыщенных и ненасыщенных селенсодержащих гетероциклов, селенохроманов, бензоселенофенов,

бензоксаселенинов, селенополицикланов, а также соединений, получаемых с использованием реакций селенофункционализации. Проведённый обзор позволяет проследить развитие рассматриваемой области и обосновывает выбор объектов и направлений исследования.

Во второй главе представлены результаты собственных исследований реакций дигалогенидов селена с циклическими и ациклическими алкенами. В частности, разработаны методы синтеза 2,3-дизамещённых 9-селенобицикло[4.2.1]нонанов на основе трансаннулярного присоединения дигалогенидов селена к 1,3-циклооктадиену. Показано, что температура проведения реакции и природа атома галогена оказывают существенное влияние на стереоселективность процесса. Установлена различная реакционная способность галогенсодержащих фрагментов в цис- и транс-положениях относительно атома селена, что позволило реализовать последовательное введение функциональных заместителей в бициклический каркас.

Значительный интерес представляют результаты исследования реакций дигалогенидов селена с циклооктатетраеном. Автором разработаны подходы к получению новых селенсодержащих полициклических структур, в том числе эндо,эндо- и эндо,экзо-замещённых 9-селенобицикло[3.3.1]нонадиенов. Установлено влияние температуры и природы галогена на направление присоединения и региоизбирательность процесса. Изучение реакций нуклеофильного замещения позволило выявить различия в реакционной способности отдельных фрагментов несимметричных продуктов.

Отдельный раздел посвящён функционализации 2,6-дибром-9-селенобицикло[3.3.1]нонана. Разработан однореакторный способ получения 2,6-бис(органилсульфанил)-9-селенобицикло[3.3.1]нонанов взаимодействием промежуточного дибромида с тиолами. Полученные соединения образуются преимущественно с высокими выходами; показано, что для арилтиолов требуется увеличение времени реакции, что автор связывает с их меньшей нуклеофильностью по сравнению с алкантиолами. Кроме того, предложен однореакторный подход к синтезу 2,6-бис(*N*-органил)-производных с использованием азотсодержащих нуклеофилов различной природы.

В заключительной части обсуждения результатов исследованы реакции дигалогенидов селена с ациклическими алкенами. Впервые осуществлены реакции галогенидов селена с аллилуксусной кислотой, приводящие к образованию селенида с последующей внутримолекулярной циклизацией и формированием γ-бутиролактонного фрагмента. На основе реакции циклоприсоединения дигалогенидов селена к диаллилмалонату получен ряд функциональных селенопиранов. Установлена возможность изомеризации минорных селенепанов в более устойчивые селенопираны, а также изучены реакции функционализации полученных соединений.

Третья глава содержит подробное описание экспериментальных методик и аналитические характеристики синтезированных соединений. Для установления строения продуктов использованы современные физико-химические методы исследования, включая

спектроскопию ЯМР, масс-спектрометрию, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ.

Научная новизна работы заключается в разработке новых методов синтеза и направленной функционализации ряда селенсодержащих гетероциклических систем на основе дигалогенидов селена. К числу наиболее значимых результатов следует отнести установление закономерностей влияния температуры и природы галогена на стерео- и региоселективность присоединения к циклическим алкенам; разработку последовательной функционализации 9-селенобицикло[4.2.1]нонанового каркаса; создание однореакторных методов получения серо- и азотсодержащих производных 9-селенобицикло[3.3.1]нонана; а также синтез новых функциональных селенопиранов.

Практическая значимость исследования определяется возможностью использования разработанных подходов для получения разнообразных функционализированных селенсодержащих гетероциклов. Предложенные однореакторные методики позволяют сократить число синтетических стадий и упростить получение целевых соединений.

Достоверность и обоснованность результатов не вызывают сомнений. Они подтверждаются использованием комплекса современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью описанных синтетических подходов и согласованностью экспериментальных данных. Результаты работы апробированы на международных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых научных изданиях; ещё одна статья принята к печати, опубликованы тезисы четырёх докладов. Личный вклад автора включал непосредственное проведение экспериментов, анализ и интерпретацию результатов, формулировку выводов, подготовку научных статей и тезисов.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, её цели, задачи, научную новизну и наиболее существенные результаты. Структура работы является последовательной, изложение материала в целом логично, экспериментальная часть содержит необходимые сведения для воспроизведения синтезов и оценки полученных результатов.

Вместе с тем при знакомстве с диссертацией возникли следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре, в схеме 1.2.1, под стрелкой реакции диацетиленов с селеном и Cl_2 или Br_2 указан дисульфид молибдена. По-видимому, имеет место опечатка или неточность: MoS_2 является достаточно инертным соединением, вряд ли способным катализировать подобные реакции.
2. В схеме 2.1.2 показано, что взаимодействие 1,3-циклооктадиена с дигалогенидами селена в ацетонитриле приводит к образованию бициклических селенидов, тогда как в неполярных или слабополярных растворителях преимущественно образуются продукты галогенирования. Чем автор объясняет столь выраженное влияние природы растворителя на направление реакции?

3. Для ряда полученных 2,6-дизамещённых 9-селенобицикло[3.3.1]нонанов (соединения **24–31**, **35–40**, **42** и **43**) не указано стереохимическое строение заместителей. Какие из этих продуктов относятся к *эндо*,*эндо*-, а какие – к *эндо*,*экзо*-изомерам?
4. Поскольку селенорганические соединения часто склонны к деградации при хранении на воздухе, представляется важным указать в работе сведения об устойчивости полученных соединений со временем.
5. В схеме 2.3.9, в структуре 1*H*-бензотриазола изображен лишний атом водорода при N2 атоме.

Высказанные замечания и вопросы носят преимущественно уточняющий и дискуссионный характер и не ставят под сомнение научную новизну, достоверность и значимость полученных результатов. Работа выполнена на хорошем научном уровне, отличается комплексным характером исследования и содержит существенный объём оригинального экспериментального материала.

Подводя итог, можно сказать, что Пакеевой А. А. представлена научно-квалификационная работа, в которой изложено решение задачи, имеющей важное значение для органической химии. Материал диссертации отвечает требованиям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., в редакции Постановления Правительства РФ от 28.08.2017 г. Автор диссертации достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент: д.х.н. Артемьев Александр Викторович
(специальность 02.00.08 Химия элементоорганических соединений)

11 ноября 2026 года

Должность: Главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров

Название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3.

Телефон: +7-993-011-5017

E-mail: chemisufarm@yandex.ru

Подпись А.В. Артемьева заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН О.А. Герасько