

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию ЯКИМОВА Владимира Андреевича «Синтез новых селеносодержащих конденсированных гетероциклических соединений на основе дигалогенидов селена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Синтез новых функционализированных селенорганических соединений, несомненно, является актуальной задачей современной селенорганической химии. Актуальность такого направления исследований определяется постоянно расширением сфер применения различных органических производных селена в материаловедении, микроэлектронике и особенно в создании новых медицинских препаратов, обеспечивающих защиту человечества от таких страшных болезней, как рак и вирусные инфекции. Особенно перспективны в этом направлении гетероциклические производные селена, что продемонстрировано исследованиями многих ученых. Актуальность работы Якимова В.А. подтверждается поддержкой некоторых ее разделов грантами РФФИ.

Развитие селенорганического синтеза, в зависимости от использования селеносодержащих реагентов, осуществляется в нескольких направлениях. Работа В.А. Якимова очень выигрывает в этом отношении, поскольку в ней в качестве селенирующих агентов использованы впервые внедренные в практику органического синтеза в лаборатории халькогенорганических соединений ИрИХ им. А.Е Фаворского СО РАН дигалогениды селена. Присоединение этих реагентов к кратным связям обеспечивает возможность синтеза гетероциклических структур – дигидроселенофенов и селенохроманов. Кроме того, их использование позволяет получать и линейные аддукты, которые содержат атомы галогенов, обеспечивающие дальнейшую функционализацию полученных соединений. Особое внимание заслуживает выбор органических субстратов: некоторые природные соединения и их производные, виниловые и пропаргиловые эфиры нафтола, тимола, карвакрола, диметоксифенола. Учитывая определенную медицинскую направленность работы, следует отметить, что некоторые из рассматриваемых субстратов давно используются в качестве антисептических (тимол) и дезинфицирующих (карвакрол) средств.

Диссертация Якимова В.А. построена традиционно и содержит всю необходимую информацию. Во введении четко отражена актуальность исследования, сформулированы цель и задачи, представлены основные научные положения и общие сведения о диссертации.

Литературный обзор, изложенный в первой главе (37 стр.), представляет современные достижения, опубликованные в мировой литературе, касающиеся синтеза гетероциклических производных селена. Знакомство с анализом литературы позволяет высоко оценить подходы, развиваемые в диссертации.

Обсуждению собственных результатов посвящена вторая глава. В ней систематически изложены результаты изучения возможности синтеза гетероциклических структур или линейных продуктов, образование которых происходит как по правилу Марковникова, так и против этого правила. Автором дано разумное объяснение протекания реакций в двух направлениях, обеспечивающих различную региоселективность, которое подразумевает промежуточное формирование не карбениевого катиона, а селенираниевых катионов, раскрытие которых при нуклеофильной атаке способствует образованию различных по строению продуктов. Исследования этих реакций позволили разработать эффективные подходы к синтезу дигидробензоселенофенов и селенохроманов. Рассматриваемый подход автором назван реакцией аннелирования–функционализации. В зависимости от условий реакции и соотношения реагентов легко могут быть получены либо продукты аннелирования, либо линейные продукты. Введением в реакцию пропаргиловых эфиров получены ненасыщенные селенорганические соединения. При этом при использовании пропаргилового эфира тимола выделено уникальное макроциклическое соединение, структура которого надежно доказана методом РСА. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследования строения органических соединений. Особо следует отметить применение метода ЯМР на ядрах ^{77}Se , который, в некоторых случаях, позволил различить диастереомеры получаемых продуктов.

Третья глава представляет методические подробности эксперимента. Выводы по работе дают четкое представление о достигнутых результатах. Список использованной литературы включает 122 наименования, причем в основном это работы последних 10–15 лет.

Результаты работы прекрасно представлены в научных публикациях в журналах высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация написана хорошим научным языком, что свидетельствует о высокой научной квалификации соискателя. Вместе с тем, хотя содержание работы не дает поводов для принципиальной ее критики, можно высказать некоторые замечания и вопросы, которые, на мой взгляд, могут быть обсуждены на заседании диссертационного совета.

1. На стр. 10 указано, что продуктом реакции является «аллилселенид». Следует уточнить, что продуктом является «соответствующий аллилселенид».
2. Элемент иод по современной номенклатуре пишется без «и краткое» (стр. 20).
3. В чем отличие двух продуктов на схеме 1.2.7 (стр. 24)?
4. Реакции, представленные на схемах 1.3.3 и 1.3.5, носят очень схематичный характер. Какие реагенты используются в качестве электрофила, основания, катализатора? Что значит R^3 -гетероатом? (стр. 28, 29).
5. О каком взаимодействии идет речь в интермедиате на схеме 2.2.4 (стр. 59) между электронодефицитным атомом селена и атомом кислорода? Кислорода на схеме вообще нет!
6. На стр. 55, 58 и далее говорится об энергетической выгодности Марковниковского аддукта. Однако это не очевидно. По-видимому, для подобных структур необходимо провести квантово-химические расчеты.
7. Как автор представляет изомеризацию анти-Марковниковского аддукта в Марковниковский? Протекает ли такая изомеризация одновременно для обеих половинок молекул?
8. Для твердых продуктов **1** (стр. 74) и **32** (стр. 101) не приведены температуры плавления.
9. Для некоторых селенсодержащих продуктов (**11–14**, **16–20**) отсутствуют данные о ЯМР ^{77}Se , хотя для различных изомеров подобная информация может быть очень полезной.

Указанные замечания не снижают ценности результатов рассматриваемой работы, в которой решены важные задачи по синтезу селенорганических соединений. 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 По-

становления Правительства РФ от 28.08.2017 г. Автор диссертации достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

«01» ноября 2022 г.

Официальный оппонент:
Профессор кафедры «Техносферная безопасность»
ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет путей сообщения,
доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений),
доцент

Руссавская Наталья Владимировна

ул. Чернышевского, 15,
Иркутск, 664074
тел. 8-908-663-97-59
e-mail: rusnatali64@yandex.ru

Подпись <i>Руссавской Н.В.</i>
ЗАВЕРЯЮ:
Начальник общего отдела ИргУПС
Подпись <i>Андрей Куркин</i>
и <i>01.11.2022</i> г.

