

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.165.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А. Е. ФАВОРСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИрИХ СО РАН) ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 21 декабря 2021 г. № 18

О присуждении **Филиппову Андрею Сергеевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Региоселективные методы синтеза новых ненасыщенных серо- и селенсодержащих соединений на основе реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами» по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 19 октября 2021 г., протокол № 14 диссертационным советом 24.1.165.01 (Д 003.052.01), созданным на базе ФГБУН Иркутского института химии им А. Е. Фаворского СО РАН; 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Филиппов Андрей Сергеевич, 1990 года рождения, в 2013 г. окончил химический факультет ФГБОУ ВПО Иркутского государственного университета с присуждением квалификации магистра по направлению "Химия".

С 30 августа 2013 г. по 29 августа 2017 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. В настоящее время работает научным сотрудником в лаборатории халькогенорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории халькогенорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Потапов Владимир Алексеевич, ФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, заведующий лабораторией халькогенорганических соединений.

Официальные оппоненты:

1. Василевский Сергей Францевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, лаборатория магнитных явлений, главный научный сотрудник;

2. Литвинцев Юрий Игоревич, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», кафедра химической технологии топлива, старший преподаватель

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» в своем положительном отзыве, подписанном Кимом Дмитрием Гымнановичем,

доктором химических наук, профессором кафедры теоретической и прикладной химии, указала, что актуальность исследования обусловлена широким потенциалом применения природных и синтетических серо- и селенорганических производных в различных областях науки и промышленности. Разработаны эффективные методы синтеза ранее неизвестных серо- и селенорганических соединений с двумя, тремя или большим числом атомов халькогена в одной молекуле на основе реакций доступного реагента, 2-бромметил-1,3-тиаселенола. В результате систематического изучения реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькогенцентрированными нуклеофилами установлено, что, в зависимости от природы халькогена, нуклеофила и условий процесса, реакции сопровождаются перегруппировками с расширением, сужением или раскрытием цикла и образованием соответствующих гетероциклических или линейных продуктов. Все это определяет **научную значимость** работы.

Диссертация представляет собой научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Основная **практическая значимость** диссертационной работы заключается в разработке эффективных региоселективных методов синтеза новых семейств функциональных серо- и селенсодержащих соединений с потенциальной биологической активностью. Диссертационная работа представляет собой цельное исследование, хорошо структурирована и оформлена. **Научные положения и выводы**, сделанные диссертантом, хорошо **обоснованы** и полностью отражают основное содержание работы.

Замечания и вопросы по диссертации касаются уточнения некоторых терминов и данных из литературного обзора, возможности образования тирианиевого катиона из 2-бромметил-1,3-тиаселенола, предполагаемого пути нуклеофильного замещения брома в 2-бромметил-1,3-тиаселеноле по атому углерода С-3 селенирианиевого катиона, а также обсуждения описания ЯМР-спектра одного из синтезированных соединений.

Диссертационная работа по актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне, достоверности сформулированных выводов и практической значимости результатов удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842).

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, 13 по теме диссертации, 8 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях (Synthesis, 9 стр., Beilstein J. Org. Chem., 9 стр., Synlett, 6 стр., Tetrahedron Lett., 3 стр., J. Organometal. Chem., 6 стр., ЖОрХ, три статьи, 3, 3 и 2 стр.). Все работы выполнены при непосредственном участии соискателя: анализ литературных данных, планирование и выполнение экспериментов, интерпретация результатов, подготовка и написание публикаций; интересы соавторов не затронуты. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных Филипповым А. С. Публикации посвящены изучению ранее неизвестных реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с кислород-, серо- и селенцентрированными нуклеофилами.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Amosova, S. V. Unexpected regioselective reactions of 2-bromomethyl-1,3-thiaselenole with dithiocarbamates. The first example of nucleophilic attack at selenium atom of seleniranium intermediate / S. V. Amosova, M. V. Penzik, V. A. Potapov, A. S. Filippov, V. A. Shagun, A. I. Albanov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov // *Synlett*. – 2016. – V. 27. – P. 1653-1658.

2. Amosova S. V. Cascade regio- and stereoselective reactions of 2-bromomethyl-1,3-thiaselenole with water and ethylene glycol: en route to the first representatives of polyfunctional 2,3-dihydro-1,4-thiaselenines / S. V. Amosova, Y. I. Rykunova, A. S. Filippov, M. V. Penzik, N. A. Makhaeva, A. I. Albanov, V. A. Potapov. // *J. Organometal. Chem.* – 2018. – V. 867. – P. 398-403.

3. Amosova, S. V. Regio- and stereoselective synthesis of a novel family of unsaturated compounds with the S–Se bond and their cyclization to 2,3-dihydro-1,4-thiaselenines / S. V. Amosova, A. S. Filippov, V. A. Potapov, M. V. Penzik, N. A. Makhaeva, A. I. Albanov // *Synthesis*. – 2019. – V. 51, № 8. – С. 1832-1840.

4. Amosova, S. V. Regio- and stereoselective synthesis of new ensembles of diversely functionalized 1,3-thiaselenol-2-ylmethyl selenides by a double rearrangement reaction. / S. V. Amosova, A. S. Filippov, N. A. Makhaeva, A. I. Albanov, V. A. Potapov // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – V. 16, №. 1. – С. 515-523.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Ракитина О.А. (Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН), д.х.н., доц. Руссавской Н.В. (ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения»), д.х.н. Зибарева А.В. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).

В отзывах отмечается, что работа выполнена на высоком научном уровне и соответствует всем требованиям по оригинальности, новизне и значимости. На основе полученных результатов разработаны эффективные региоселективные методы синтеза новых семейств функционализированных халькогенорганических соединений. Показана зависимость результата реакции от природы халькогена и нуклеофила, а также от условий процесса.

Замечаний по автореферату нет, имеется вопрос относительно направления атаки нуклеофила на селенираниевый катион, который образуется из 2-бромметил-1,3-тиаселенола.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их научными исследованиями и несомненной компетентностью в области химии элементоорганических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области химии элементоорганических соединений, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– разработаны эффективные региоселективные методы синтеза новых семейств ненасыщенных и функциональных соединений, содержащих

различные сочетания атомов серы, селена и кислорода, с потенциальной биологической активностью.

– установлено, что реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами сопровождаются перегруппировками с расширением, сужением или раскрытием цикла в зависимости от природы халькогена, нуклеофила и условий процесса;

– найдены условия региоселективного синтеза функциональных халькогенорганических соединений реакциями 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– осуществлены и систематически изучены ранее неизвестные реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами;

– раскрыты закономерности влияния природы атомов халькогена, нуклеофила и условий процесса на направление реакций и выход продуктов;

– разработан высокоэффективный региоселективный метод генерации 2,3-дигидро-1,4-тиаселен-2-илтиолат-аниона, позволяющий синтезировать производные 1,4-тиаселенинов.

– осуществлен первый пример реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с селен-центрированным нуклеофилом;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– найдены условия региоселективного и эффективного протекания реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами и на этой основе разработаны эффективные региоселективные методы синтеза новых семейств функционализированных производных 2,3-дигидро-1,4-тиаселенина;

– на основе ранее неизвестной хемо- и региоселективной реакции 2-бромметил-1,3-тиаселенола с тиолами и дитиолами получены первые представители (Z)-2-[(органилсульфанил)селанил]этинилвинилсульфидов – нового семейства ненасыщенных селанилсульфидов – соединений со связью S-Se, в которой атом селена связан с углеродом винильной группы;

– оптимизированы условия реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с O-нуклеофилами и разработаны эффективные региоселективные способы получения новых кислородсодержащих производных 2,3-дигидро-1,4-тиаселенина;

– определены перспективы практического использования полученных соединений: они могут быть использованы в качестве полупродуктов органического синтеза, моделей для изучения теоретических аспектов химии халькогенорганических соединений, а также потенциально биологически активных веществ для создания лекарственных средств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

– теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

– идеи базируются на обобщении передового научного опыта, работа является продолжением систематических исследований по разработке эффективных и селективных методов синтеза селенорганических соединений на основе дигалогенидов селена;

– для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные физико-химические методы анализа, позволяющие надежно доказать строение и структуру полученных веществ: спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{77}Se , рентгеноструктурный анализ и масс-спектрометрия.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании, выполнении экспериментов, интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировке выводов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в докладе нужно было сделать больший акцент на новизне полученных результатов, а также указать, что реакции, сопровождающиеся нуклеофильной атакой по атому селена в селенираниевом катионе, ранее не были описаны в литературе.

Соискатель Филиппов А. С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с критическими замечаниями.

На заседании 21 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Филиппову А. С. ученую степень кандидата химических наук за внесение существенного вклада в химию элементоорганических соединений в ходе реализации задачи по изучению фундаментальных особенностей и закономерностей реакций 2-бромметил-1,3-тиаселенола с халькоген-центрированными нуклеофилами и разработке эффективных методов синтеза ранее неизвестных халькогенорганических соединений с различным сочетанием атомов серы, селена и кислорода.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (1.4.8. Химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
академик



Трофимов Борис Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

23.12.2021 г.