

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН



Иванов А.В.

20 января 2020 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН
о диссертации Ишигеева Романа Семеновича,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация "Синтез новых гетероциклических соединений на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, дигалогенидов халькогенов и алkenов" выполнена в лаборатории халькогенорганических соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Ишигеев Роман Семенович проходил обучение в аспирантуре в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (29.08.13-28.08.17 гг.).

В 2012 г. соискатель окончил естественно-географический факультет ФГБОУ ВПО Восточно-Сибирской государственной академии образования с присуждением квалификации магистра по направлению "Естественнонаучное образование (географическое образование)".

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2019 г. ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук; профессор Потапов Владимир Алексеевич; работает в должности заведующего лабораторией халькогенорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ВЫПИСКА

из протокола № 148 от 25 декабря 2019 г. заседания специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 27 (из 30) членов специализированной секции Учёного совета (д.х.н. – 11, к.х.н. – 16).

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе соискателя Ишигеева Романа Семеновича на тему "Синтез новых гетероциклических соединений на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, дигалогенидов халькогенов и алkenов".

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ:

д.х.н., профессор Гусарова Н.К.; к.х.н. Мареев А.В.; д.х.н. Адамович С.Н.; д.х.н. Рулёв А.Ю.; к.х.н. Ярош Н.О.; д.х.н. Розенцвейг И.Б.; д.х.н., профессор Шаинян Б.А.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н. Басенко Сергей Владимирович (лаборатория функциональных полимеров ФГБУН ИрИХ СО РАН);
к.х.н. Махаева Наталья Александровна (лаборатория халькогенорганических соединений ФГБУН ИрИХ СО РАН).
Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Д.х.н., профессор Шаинян Б.А.: Вывод: Проводилось ли окисление сульфоксидов до сульфонов? Слайд 10: Почему, на Ваш взгляд, хлор- и бромзамещенные реагируют по разному?

Д.х.н. Адамович С.Н.: Слайд 19: Почему в реакции с дивинилсульфидом образуется только моноаддукты?

К.х.н. Мареев А.В.: Слайд 19: Растворим ли продукт 34 в хлористом метилене? Оказывает ли какой-нибудь эффект повышение температуры? Почему не проводите реакции только при кипячении в хлороформе? Слайд 23: Относятся ли эти сульфиды, сульфоксиды к халькогенсодержащим гетероциклам? Слайд 6: Из каких соединений Вы получали дисульфиды и диселениды?

Д.х.н. Рулёв А.Ю.: Слайд 15: Образуется ли только один диастереомер? Как Вы доказали строение продукта? Можете пояснить, как реакция протекает по правилу Марковникова? Слайд 24: Какие новые классы гетероциклических конденсированных соединений Вы получили? Как можно понять в выводе, какие Вы взяли природные соединения и их аналоги? Почему в работе Вы начинаете не от простого к сложному?

Д.х.н., профессор Гусарова Н.К.: Слайд 15: Проводили ли реакции с простыми стиролами (например: стирол, α -метилстирол, β -метилстирол и т.д.)? Слайд 8: Не наблюдали ли Вы образование в реакции 2-пиридинхалькогенилхлоридов с дивинилселенидом продуктов хлорирования дивинилселенида?

К.х.н. Ярош Н.О.: Автореферат: Как Вы получали спектры хроматомасс-спектрометрии?

Д.х.н. Розенцвейг И.Б.: Слайд 15: На слайде представлен один из зеркальных диастереомеров? Если расположить ароматичное кольцо и

метильную группу в противоположной конфигурации, будет ли другой диастереомер? Изменится ли при этом спектр ЯМР?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

Д.х.н., профессор Гусарова Н.К.: Некорректно написан первый вывод.

К.х.н. Махаева Н.А.: В названии работы словосочетание "ненасыщенных субстратов" лучше заменить на "алкенов", поскольку в качестве субстратов только соединения, содержащие двойную связь.

По итогам обсуждения диссертации "Синтез новых гетероциклических соединений на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, дигалогенидов халькогенов и алкенов" принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Актуальность работы. В последние годы значительно вырос интерес к химии халькогенорганических соединений, которые зарекомендовали себя не только как уникальные модели для изучения теоретических проблем органической химии, но и как важные в практическом отношении соединения. Несмотря на несомненный прогресс, достигнутый в последние годы, химия органических соединений селена остается менее изученной по сравнению с химией органических соединений серы. Однако область применения халькогенорганических соединений постоянно расширяется в различных отраслях промышленности, медицины и сельского хозяйства. Халькогенорганические соединения широко используются в современном органическом синтезе в качестве интермедиаторов и синтонов.

Гетероциклические соединения считаются одним из наиболее значимых и практически важных классов органических соединений. Известно, что подавляющее большинство лекарственных препаратов и биологически активных природных соединений содержат в своем составе гетероциклические фрагменты с азотом, кислородом и серой. При этом лидирующее положение занимают азотсодержащие гетероциклы, обладающие разнообразной физиологической активностью. Пиридин, 1,3-тиазол и хинолин входят в число наиболее распространённых ароматических гетероциклов, производные которых проявляют высокую биологическую активность и входят в состав распространенных лекарственных препаратов.

Производными пиридина являются противотуберкулёзные препараты, антидепрессанты, анксиолитики, блокаторы *H-1* гистаминовых рецепторов и снотворные.

Тиазолопиридиновые и тиазинохинолиновые производные проявляют противовоспалительную, противотрихомонадную, антибактериальную, противоопухолевую и противовирусную активность.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН «Разработка высокоэффективных методов синтеза новых практически ценных халькогенорганических соединений на основе хемо-, регио- и

стереоселективных халькогенсодержащих реагентов» (№ государственной регистрации АААА-A16-116112510007-1). Часть исследований проводилась при финансовой поддержке РНФ «Разработка на базе элементных халькогенов фундаментальных подходов к новым классам гетероциклических и функционализированных халькогенорганических соединений и изучение их биологической активности с целью обнаружения веществ, перспективных для создания лекарственных препаратов» (грант № 18-13-00372).

Целью работы является разработка эффективных методов синтеза ранее неизвестных сера- и селенорганических конденсированных и функционализированных производных пиридина и хинолина на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, хлоридов халькогенов и алканов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Основным итогом проведенных исследований является создание эффективных препаративных методов синтеза ранее неизвестных производных $2H,3H-[1,3]$ тиа- и селеназоло[3,2- α]пиридиний галогенидов в виде четвертичных солей на основе реакций электрофильного присоединения пиридин-2-сульфенил- и селененилгалогенидов к двойной связи с последующим замыканием цикла на атоме азота.

Найдены условия, при которых бифункциональные реагенты, полученные *in situ* галогенированием ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, вовлекаются в процессы присоединения–циклизации при взаимодействии с алканами, циклоалканами и непредельными соединениями, содержащими в своем составе гетероатом. В результате синтезированы продукты циклизации с замыканием цикла на атоме азота пиридинового или хинолинового фрагмента. Таким образом, получены новые конденсированные гетероциклы – производные $2H,3H-[1,3]$ тиа- и -селеназоло[3,2- α]пиридиния-4 и [1,4]тиазино[2,3,4- ij]хинолиния-4. Показано, что изученные реакции аннелирования протекают региоспецифично.

В результате исследований найдены условия аннелирования 1,3-тиазольного и селеназольного колец к пиридиновому ядру. Разработаны эффективные методы синтеза ненасыщенных производных: 3-(винилсульфенил)- и 3-(винилселененил)- $2H,3H-[1,3]$ тиа- и селеназоло[3,2- α]пиридиний-4 хлоридов, строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Впервые осуществлены реакции пиридин-2-халькогенилхлоридов с 2,3-дигидрофuranом, тетравинилсиланом, N-винилпирролидиноном, которые приводят к аннелированным продуктам.

Разработаны эффективные методы синтеза новых гетероциклов семейства $2H,3H-[1,3]$ тиа- и -селеназоло[3,2- α]пиридиния-4 реакциями аннелирования пиридин-2-халькогенилгалогенидов с природными соединениями (эвгенол, изоэвгенол, метилэвгенол, метилизоэвгенол, транс-анетол) и их структурными аналогами.

Осуществлен синтез ранее неизвестных производных [1,4]тиазино[2,3,4-ij]хинолиния-4 на основе реакций хинолин-8-сульфенилгалогенидов с циклоалкенами (циклопентен, циклогексен, циклооктен), дивинилсульфидом, 2,3-дигидрофuranом и изоэвгенолом.

Разработаны эффективные способы получения ранее неизвестных или труднодоступных халькогенорганических соединений на основе реакций тиа- и селенациклофункционализации непредельных спиртов и фенолов с галогенидами халькогенов. Последующим окислением полученных сульфидов с высокими выходами синтезированы соответствующие сульфоксиды.

Полученные вещества являются ценными полупродуктами для синтеза новых классов органических соединений, перспективными экстрагентами благородных металлов, потенциально биологически активными соединениями.

Достоверность и надежность результатов обеспечена использованием современных подходов к синтезу халькогенсодержащих гетероциклов, а также к их анализу методами мультиядерной спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, формулировке выводов и написании статей. Автором выполнена вся экспериментальная работа.

Апробация работы и публикации. Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Всероссийских и Международных конференциях: 26th International symposium on organic chemistry of sulfur – ISOCS-26 (Istanbul, Turkey 2014), Химия элементоорганических соединений и полимеров (Москва, 2014), Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи (Иркутск, 2015), Второй междисциплинарный симпозиум и молодежный форум по медицинской, органической и биологической химии ‘МОВІ-СНЕМ 2015’ (Новый Свет, Крым 2015), «Достижения молодых ученых: химические науки» II Всероссийская молодежная конференция (Уфа, 2016), Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» (Санкт-Петербург, 2016), «V научные чтения, посвящённые памяти академика А.Е. Фаворского» (Иркутск, 2017), Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза (Уфа, 2018), 14th International conference on the chemistry of selenium and tellurium ICCST-14 (Santa Margherita di Pula (CA), Italy 2019).

По материалам диссертации опубликованы 12 статей и тезисы 12 докладов.

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертация отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

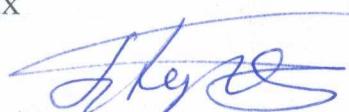
Диссертационная работа Ишигеева Романа Семеновича, представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, **соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки**. Она является научно-квалификационной работой, в которой получена фундаментальная и практически значимая информация о синтезе новых сера- и селенсодержащих конденсированных и функционализированных производных пиридина и хинолина на базе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)халькогенидов.

Диссертация "Синтез новых гетероциклических соединений на основе ди(2-пиридинил)- и ди(8-хинолинил)дихалькогенидов, дигалогенидов халькогенов и алkenов" Ишигеева Романа Семеновича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на заседании специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Присутствовали на заседании 27 членов специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.
Результаты голосования: "за" – 27, "против" – нет, "воздержалось" – нет.
Протокол № 148 от 25 декабря 2019 г.

Зам. председателя специализированной секции
"Химия элементоорганических соединений"
Учёного совета Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
д.х.н., профессор, главный научный сотрудник
лаборатории непредельных гетероатомных
соединений
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Гусарова Н.К.

Секретарь специализированной секции
"Химия элементоорганических соединений"
Учёного совета Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
к.х.н., старший научный сотрудник
лаборатории функциональных полимеров
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Болгова Ю.И.