

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
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 17 октября 2017 г. № 10

О присуждении **Черимичкиной Наталье Александровне**, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Основно-каталитические одnoreакторные синтезы новых карбо- и гетероциклических систем с участием кетонов и ацетиленов» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите 10 июля 2017 г., протокол № 8 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Черимичкина Наталья Александровна, 1989 года рождения, в 2013 г. окончила ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 30 августа 2013 г. по 29 августа 2017 г. обучалась в очной аспирантуре по специальности 02.00.03 – органическая химия в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

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

Научный руководитель – доктор химических наук Шмидт Елена Юрьевна, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория неопределенных гетероатомных соединений, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Третьяков Евгений Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, заместитель директора по науке, лаборатория изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, заведующий;

2. Курохтина Анна Аркадьевна, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, кафедра физической и коллоидной химии, доцент,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург в своем положительном заключении, подписанном **Васильевым Александром Викторовичем**, доктором химических наук, профессором, директором института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующим кафедрой химии ФГБОУ ВО СПбГЛТУ, указала, что актуальность изучения химических превращений алкинов обусловлена

большим теоретическим и практическим значением ацетилена и его производных в химии, биологии, медицине, физике, материаловедении и технике. Данная работа продолжает фундаментальные исследования группы академика РАН Б.А. Трофимова по химии алкинов и демонстрирует существенный прогресс в этой области. Практическая значимость работы состоит в синтезе целых серий алкилзамещенных 7-метилен-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октанов, ацилциклопентенолов, фуранов. Многие из полученных веществ представляют большой интерес в качестве строительных блоков для органического синтеза, аналогов феромонов насекомых, лигандов для металлоценовых структур и пр.

Научная новизна диссертации заключается в систематическом исследовании закономерностей протекания и границ применимости реакций ацетилена с карбонильными соединениями в суперосновной системе КОН-ДМСО, приводящих к получению соединений рядов 6,8-диоксибицикло[3.2.1]октана, циклопентенола и фурана.

Замечания по диссертации касаются предполагаемого механизма однореакторного синтеза алкилзамещенных 7-метилен-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октанов, объяснения диастереоселективности образования циклопентенолов, возможности дегидратации циклопентенолов в кислой среде, отсутствия рисунков оригинальных спектров ЯМР синтезированных карбо- и гетероциклов.

По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне диссертационная работа «Основно-каталитические однореакторные синтезы новых карбо- и гетероциклических систем с участием кетонов и ацетилена», безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24.09.2013, № 842), а ее автор – Черимичкина Наталья Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 11 работ; **9 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (3 статьи в журнале «Журнал органической химии», по 2, 2 и 3 стр.; 1 статья в журнале «Известия академии наук. Серия химическая», 3 стр.; 1 статья в журнале «Mendeleev Communications», 2 стр.; 1 статья в журнале «Arkivoc», 12 стр.; 1 статья в журнале «Tetrahedron», 7 стр.; 1 статья в журнале «Chemistry - A European Journal», 2 стр.; 1 статья в журнале «Organic Letters», 3 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии на всех этапах: анализ известных данных, планирование и выполнение экспериментов, интерпретация результатов, подготовка и написание публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены исследованию новых основно-каталитических каскадных реакций ацетилена с кетонами и разработка на их основе селективных однореакторных синтезов практически важных карбо- и гетероциклических систем.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Schmidt, E. Yu. Base-catalyzed domino cyclization of acetylenes with ketones to functionalized cyclopentenones / E. Yu. Schmidt, B. A. Trofimov, I. A. Bidusenko, N. A. Cherimichkina, I. A. Ushakov, N. I. Protzuk, Y. V. Gatilov // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16, № 15. – P. 4040–4043.
2. Schmidt, E. Yu. Furans conjugated with bulky aromatic systems: one-pot synthesis from ketones and acetylene / E. Yu. Schmidt, I. A. Bidusenko, N. A. Cherimichkina, I. A. Ushakov, T. N. Borodina, V. I. Smirnov, B. A. Trofimov // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V. 21, № 45. – P. 15944-15946.
3. Schmidt, E. Yu. Polycyclic bridgehead acetals with enol functionality: one-pot assembly from aliphatic ketones and acetylene in KOH/DMSO suspension / E. Yu. Schmidt, I. A. Bidusenko, N. A. Cherimichkina, I. A. Ushakov, B. A. Trofimov // *Tetrahedron.* – 2016. – V. 72, № 30. – P. 4510-4517.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Кукушкина В.Ю. (Санкт-Петербургский государственный университет); д.х.н., чл.-корр. РАН Ананикова В.П. и к.х.н. Родыгина К.С. (Санкт-Петербургский государственный университет); д.х.н., проф. Одиноква В.Н. (Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа); д.х.н., проф. Белоглазкиной Е.К. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова); д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), г. Челябинск); д.х.н., проф. Филимонова В.Д. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет); д.х.н., проф. Андреева В.П. (Петрозаводский государственный университет); к.х.н. Яровой О.И. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).

В отзывах отмечается, что автореферат оформлен аккуратно, изложен логично и последовательно. Работа Черимичкиной Натальи Александровны вносит существенный вклад в развитие нового подхода к синтезу сложных гетероциклических структур, основываясь на однореакторной сборке простых исходных соединений - ацетилена и кетонов. Выполнена большая синтетическая работа на актуальную тему, проведена тщательная оптимизация условий синтеза и скрупулезный анализ возможных механизмов каскадных превращений. Отмечено, что все выводы, сделанные автором по результатам выполненного исследования, являются хорошо продуманными, тщательно обоснованными и очень надёжными.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся роли растворителя в реакции ацетилена с ацетофеноном в присутствии гидроксида калия, влияния температуры на выход алкилзамещенных 7-метил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов, особенностей пространственного строения синтезированных карбо- и гетероциклов, возможности разработки синтеза полизамещенных фуранов при атмосферном давлении ацетилена.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области органической химии, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации

обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, в частности химии ацетиленов и его производных, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработан однореакторный синтез алкилзамещенных 7-метилен-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октанов на основе каскадной реакции диалкил(циклоалкил)кетонов с ацетиленом в суперосновной системе КОН/ДМСО;
- открыта однореакторная диастереоселективная сборка ацилциклопентенолов из кетонов и ацетиленов, протекающая в системе КОН/ДМСО;
- разработан однореакторный синтез функционализированных циклопентенолов из 1,5-дикетонов и ацетиленов в системе КОН/ДМСО;
- обнаружена однореакторная сборка фуранов, сопряженных с ароматическими, гетероароматическими и металлоценовыми системами, из стерически затрудненных кетонов и ацетиленов в системе КОН/ДМСО.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- установлены основные факторы, контролирующие направление основно-каталитических каскадных реакций двух молекул кетонов и двух молекул ацетиленов и позволяющие селективно получать либо 7-метилен-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октаны, либо ацилциклопентенолы;
- доказано, что 1,5-дикетоны являются интермедиатами диастереоселективной сборки ацилциклопентенолов из кетонов и ацетиленов;
- найденные фундаментальные закономерности основно-каталитических реакций кетонов с ацетиленами обогащают органическую химию новыми знаниями о реакционной способности двух обширных классов соединений.

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

- разработаны эффективные методы синтеза новых карбо- и гетероциклических систем – 7-метилен-6,8-диоксибицикло[3.2.1]октанов, ацилциклопентенолов, полизамещенных фуранов – перспективных строительных блоков для органической и медицинской химии;
- разработанные методы получения синтетически и фармацевтически важных карбо- и гетероциклов являются однореакторными, базируются на доступных исходных реагентах (кетон и ацетилен) и дешевых катализаторах (гидроксиды щелочных металлов, в основном, калия).

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;
- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических фундаментальных исследований по разработке новых атом-экономных реакций ацетиленов и его производных в суперосновных системах;

- для доказательства структуры синтезированных соединений использованы современные физико-химические методы исследования: ЯМР спектроскопия (в том числе, 2D методики), рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия.

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

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Черимичкиной Натальи Александровны отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена задача по разработке основно-каталитических одnoreакторных синтезов новых карбо- и гетероциклических систем с участием кетонов и ацетиленов, что имеет существенное значение для органической химии.

На заседании 17 октября 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Черимичкиной Наталье Александровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.03 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 22, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель
диссертационного совета
академик



Трофимов Борис Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

19.10.2017