

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.165.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«ИРКУТСКИЙ ИНСТИТУТ 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 8 апреля 2025 г. № 3

О присуждении **Карнаковой Софье Олеговне**, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые реакции димеризации енолизируемых алкинонов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 04 февраля 2025 г., протокол № 2 диссертационным советом 24.1.165.01 (Д 003.052.01), созданным на базе ФГБУН Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН»; 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета №105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Карнакова Софья Олеговна, 1997 года рождения, в 2021 г. окончила ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

С 01 сентября 2021 г. по 31 августа 2025 г. обучалась в очной аспирантуре по специальности 1.4.3. Органическая химия в ФГБУН Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН». В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории неопределённых гетероатомных соединений в ФГБУН Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

Диссертационная работа выполнена в лаборатории неопределённых гетероатомных соединений в ФГБУН Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

Научный руководитель – доктор химических наук Шабалин Дмитрий Андреевич, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории неопределённых гетероатомных соединений.

Официальные оппоненты:

1. Зубков Фёдор Иванович, доктор химических наук, доцент кафедры органической химии, ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»;

2. Дубовцев Алексей Юрьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической органической химии, Институт химии, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»;

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» в своем положительном отзыве,

подписанном Петуниным Павлом Васильевичем, кандидатом химическим наук, доцентом исследовательской школы химических и биохимических технологий и Постниковым Павлом Сергеевичем, доктором химических наук, профессором исследовательской школы химических и биохимических технологий отметила, что поиск простых и эффективных методов синтеза сложных молекулярных систем с использованием малоизученных с точки зрения химических свойств α -енолизируемых алкинонов является закономерным развитием идей классической научной школы акад. РАН Трофимова Б.А. Ключевой особенностью изучаемых алкинонов является наличие двух сопряженных электрофильных центров, а также С-Н активного алкильного заместителя в α -положении к карбонильной группе. Такая структура данных соединений позволяет проводить целый ряд трансформаций, приводящих к получению труднодоступных гетероциклических систем, что определяет **актуальность** исследования.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, заключается в тщательном изучении реакционной способности практически неисследованных объектов органической химии - *втор*-алкил(алкинил)кетонов. В рамках данных исследований обнаружены новые превращения соединений и проведены необходимые механистические исследования, расширяющие фундаментальные познания в области органической химии. Полученные фундаментальные закономерности легли в основу создания удобных и простых синтетических методов получения сложных молекулярных структур – 6-метилтен-5-оксаспиро[2.4]гептанов и 3(2*H*)-фуранонов, существенно обогащающих современный арсенал органической химии.

Замечания по диссертации связаны с опечатками, неудачной системой нумерации соединений, уточнения подробностей квантово-химических расчетов и выделения интермедиата реакции, приводящей к 3(2*H*)-фуранонам.

Работа соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, и ее автор Карнакова Софья Олеговна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки).

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, все по теме диссертации, **4 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (Org. Biomol. Chem, 9 стр.; Eur. J. Org. Chem., 11 стр.; Mendeleev Commun., 3 стр.; Adv. Synth. Catal., 25 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 Карнаковой С.О.

Публикации посвящены изучению реакционной способности *втор*-алкил(алкинил)кетонов в различных условиях генерирования анионных

интермедиатов с целью создания новых подходов к практически важным гетероциклическим системам.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Samultceva, S. O. Regio- and stereoselective base-catalyzed assembly of 6 methylene-5-oxaspiro[2.4]heptanones from alkynylcyclopropyl ketones / S. O. Samultceva (S. O. Karnakova), M. Yu. Dvorko, D. A. Shabalin, I. A. Ushakov, A. V. Vashchenko, E. Yu. Schmidt, B. A. Trofimov // *Org. Biomol. Chem.* – 2022. – V. 20, № 26. – P. 5325 – 5333.

2. Karnakova, S. O. Selective Synthesis of Functionalized 3(2*H*)-Furanones via Tandem Michael Addition/Rearrangement/Cyclization Reaction of Aliphatic Alkynones: A Combined Experimental and Theoretical Study / S. O. Karnakova, A. V. Kuzmin, I. A. Ushakov, D. A. Shabalin // *Eur. J. Org. Chem.* – 2024. – V. 27, № 17. – e202400133.

3. Karnakova, S. O. The reaction of 1-alkyl-3-phenylpropynones with aromatic aldehydes: an update / S. O. Karnakova, D. A. Shabalin // *Mendeleev Commun.* – 2024. – V. 34, № 4. – P. 581 – 583.

4. Karnakova, S. O. The chemistry of α -enolizable alkynones: a comprehensive review / S. O. Karnakova, M. Yu. Dvorko, D. A. Shabalin // *Adv. Synth. Catal.* – 2025. – V. 367, № 1. – e202401312.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., проф., Васильева А.В. (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»); д.х.н., Третьякова Е.В. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.х.н., доц. Трушкова И.В. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.х.н., доц. Гринева В.С. (ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»); д.х.н. Артемьева А.В. (ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).

В отзывах отмечается, что работа обладает высокой научной новизной и практической значимостью. Она является серьезным актуальным исследованием, направленным на изучение реакционной способности *втор-алкил(алкинил)кетонов*, вовлечение которых в домино реакции позволяет в одну стадию осуществлять значительное усложнение структуры исходного соединения и получать труднодоступные гетероциклические продукты.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся подробностей выделения ключевых интермедиатов реакции, представления механизма, а также определения конфигурации некоторых полученных соединений.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- открыта новая основно-каталитическая реакция димеризации α -енолизируемых алкинонов, реализуемая исключительно для субстратов, содержащих циклопропильный заместитель при карбонильной группе;
- обнаружено и доведено до препаративно значимого уровня минорное направление димеризации *втор*-алкил(алкинил)кетонов, завершающееся хемо-, регио- и стереоселективной сборкой редких представителей 3(2*H*)-фуранонов;
- получены первичные данные об особенностях реакционной способности *втор*-алкил(алкинил)кетонов в реакциях с электрофилами (альдегидами, кетонами и иминами).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- впервые установлены фундаментальные закономерности генерирования анионных интермедиатов из *втор*-алкил(алкинил)кетонов в различных каталитических условиях, и на их основе открыты новые каскадные реакции димеризации;
- открыта реакция димеризации алкинил(циклопропил)кетонов, завершающаяся регио- и стереоселективной сборкой 6-метилен-5-оксаспиро[2.4]гептанонов, которая включает в себя присоединение неклассических енолятов как углерод-центрированных нуклеофилов к карбонильной группе алкинонов;
- дано теоретическое обоснование селективности сборки 3(2*H*)-фуранонов из *втор*-алкил(алкинил)кетонов в системе *t*-BuONa/толуол, которая способствует протеканию каскада превращений через присоединение енолятов как углерод-центрированных нуклеофилов к тройной связи алкинонов, но препятствует финальной стадии циклизации за счет хелатирования ключевого линейного интермедиата катионом натрия;
- впервые показано, что в зависимости от природы алифатического заместителя при карбонильной группе реакция циклизации *втор*-алкил(алкинил)кетонов с альдегидами протекает при прямом (*t*-BuOK как катализатор в случае циклопропильного заместителя) или опосредованном (PPh₃ как катализатор в случае иных *втор*-алкильных заместителей) депротонировании α -енолизируемых алкинонов.

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

- впервые продемонстрирован синтетический потенциал *втор*-алкил(алкинил)кетонов в синтезе различных кислород-содержащих гетероциклов и, как результат, разработаны оригинальные хемо-, регио- и стереоселективные методы синтеза ранее неизвестных фармацевтически перспективных 6-метилен-5-оксаспиро[2.4]гептанонов и 3(2*H*)-фуранонов.

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 исследований по разработке методов синтеза практически полезных гетероциклических соединений на основе α -енолизируемых алкинонов;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия (в том числе, 2D методики), масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, которые позволяют надёжно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в определении направления исследований, непосредственном выполнении экспериментальных работ, участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке и написании публикаций и формулировке выводов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

в предполагаемых механизмах при проведении квантово-химических расчётов, следовало бы более тщательно разобраться в их деталях.

Соискатель Карнакова С.О. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, согласилась с критическими замечаниями.

На заседании 08 апреля 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Карнаковой С.О. учёную степень кандидата химических наук за внесение существенного вклада в химию α -енолизируемых алкинонов в ходе изучения их реакционной способности, а также открытия новых каскадных сборок ранее неизвестных 6-метилден-5-оксаспиро[2.4]гептанов и 3(2H)-фуранов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 11 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (1.4.3 - органическая химия, химические науки), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доцент

Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

10.04.2025 г.

