

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 26 ноября 2024 г. № 7

О присуждении **Тюменцеву Илье Александровичу**, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Вициально замещённые электронодефицитные алкены в аза-реакции Михаэля» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 24 сентября 2024 г., протокол № 6 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 Тюменцев Илья Александрович, 1996 года рождения, в 2020 г. окончил ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

Со 2 сентября 2020 г. по 31 августа 2024 г. обучался 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 галогенорганических соединений в ФГБУН Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

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

Научный руководитель – доктор химических наук Рулёв Александр Юрьевич, ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений.

Официальные оппоненты:

1. Васильев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»;

2. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Техносферная безопасность» ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения»;

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в своем положительном отзыве, подписанном Третьяковым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, заместителем директора по научной работе, заведующим лабораторией гетероциклических соединений им. А.Е. Чичибабина отметила, что в последние годы достигнут заметный прогресс в изучении аза-реакции Михаэля. Вместе с тем оставались нерешёнными вопросы хемо- и региоселективности присоединения к акцепторам Михаэля, содержащим две различные электроноакцепторные группы в вицинальном положении. Такие пул-пульные α - и β -галогененоаты, содержащие две вицинальные акцепторные группы, обладают высоким синтетическим потенциалом, что определяет **актуальность** исследования.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке метода селективного синтеза пул-пульных галогенсодержащих еноатов с ацильной или цианогруппой, изучении реакции сопряжённого нуклеофильного присоединения первичных и вторичных аминов к моногалогензамещённым еноатам, содержащим в вицинальном положении трифторметильную, формильную, ацетильную, бензоильную или цианогруппы, выявлении факторов, определяющих региоселективность присоединения, и изучении синтетического потенциала изучаемых галогененоатов в реакциях с бинуклеофилами с выходом на ценные продукты последующих трансформаций – широкий ряд разнообразных гетероциклических систем.

Замечания по диссертации связаны с неточностями и опечатками, уточнением данных некоторых приведённых в литературном обзоре схем реакций, превышением допустимого значения погрешности элементного анализа для некоторых соединений. Отмечается также, что желательно было представить спектральные данные некоторых соединений вместе с описанием их синтеза.

По актуальности темы исследования, сложности решённых задач, объёму экспериментальных данных, их новизне и достоверности, а также масштабности сделанных выводов диссертационная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней" утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — органическая химия.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, все по теме диссертации, **4 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (J. Fluorine Chem., 6 стр.; Tetrahedron, 2 статьи по 8 и 14 стр.; Adv. Synth. Catal., 21 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 Тюменцевым И.А.

Публикации посвящены изучению региоселективности нуклеофильного присоединения N-нуклеофилов к различным галогененоатам.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Tyumentsev, I. A. Nucleophilic reactions of ethyl (Z)-2-bromo-4,4,4-trifluorobut-2-enoate: One molecule – various heterocycles / I. A. Tyumentsev, V. A. Kobelevskaya, I. A. Ushakov, A. Yu. Rulev // *J. Fluorine Chem.* – **2022**. – V. 234. – 109946.2.
2. Rulev, A. Yu. Pull-pull alkenes in the aza-Michael reaction / A. Yu. Rulev, I. A. Tyumentsev // *Adv. Synth. Catal.* – **2022**. – V. 364. – 1622–1642.3.
3. Tyumentsev, I. A. Understanding selectivity of nucleophilic addition to β -formyl- α -haloenoates: A synthetic and theoretical investigation / I. A. Tyumentsev, I. A. Ushakov, A. V. Kuzmin, A. Yu. Rulev // *Tetrahedron*. – **2024**. – V. 155. – 133892.4.
4. Tyumentsev, I. A. Pull-pull β -oxo- α - or β -halo enoates: A toy for synthetic and theoretical studies/ I. A. Tyumentsev, I. A. Ushakov, A. V. Kuzmin, A. Yu. Rulev // *Tetrahedron*. – **2024**. V. 164. – 134177.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., член-корр. РАН Дильмана А.Д. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.х.н., проф. Шуталева А.Д. (ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); д.х.н., проф. Сосновских В.Я. (ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»); д.х.н., доц. Макаренко С.В. и к.х.н. Озеровой О.Ю. (ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»); д.х.н. Зубкова Ф.И. (ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»); к.х.н. Конева А.С. (ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»); к.х.н. Абрамова З.Д. (ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»).

В отзывах отмечается, что работа обладает высокой научной новизной и имеет высокое практическое значение, вносит заметный вклад в изучение региоселективности нуклеофильного присоединения к пул-пульным алкенам.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся подробностей разделения и идентификации полученных веществ, а также номенклатуры органических 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:

- разработан новый метод селективного синтеза пул-пульных β -оксо- и β -циано- β -галогененоатов на основе реакций галогенирования и дегидрогалогенирования оксо- или цианоакрилатов, который предусматривает использование на второй стадии либо мягкого основания (бензимидазола в гексафторизопропанол), либо кислоты Льюиса (перхлората лития);

- впервые реализовано селективное сопряжённое нуклеофильное присоединение первичных и вторичных аминов к α - и β -галогененоатам, содержащим вицинальную акцепторную группу (CF_3 , MeC(O) , PhC(O) , CHO , CN);

- установлена зависимость региоселективности присоединения аминов от природы акцепторного заместителя в β -положении галогененоата, атома галогена и условий реакции. Обнаружено, что кислота Льюиса (перхлорат лития) определяет селективность аза-реакции Михаэля β -бромцианоакрилатов с морфолином, изменяя соотношение образующихся изомерных α - и β -аминоакрилатов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- дано теоретическое объяснение наблюдаемой селективности присоединения азотцентрированных нуклеофилов к рассмотренным пул-пульным акцепторам Михаэля;

- показано, что направление наиболее вероятной нуклеофильной атаки хорошо коррелирует с локальными индексами Фукуи, отражающими электроноакцепторную способность заместителей;

- установлено, что при выборе центра преимущественного присоединения нуклеофила к пул-пульным галогененоатам, молекула которых содержит близкие по акцепторной способности группы, ключевую роль играет термодинамическая стабильность образующихся аддуктов. Влияние стерического фактора незначительно.

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

- продемонстрирован синтетический потенциал α - и β -галогененоатов, содержащих вицинальную акцепторную группу, в реакциях с бинуклеофилами. Показано, что на их основе могут быть успешно получены разнообразные аза-гетероциклы, в том числе и фармакофорные (азиридины, пиразолы, морфолины, пиперазины, фураноны).

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

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

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по синтезу галогенорганических соединений, в частности, на основе еноатов;

- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений, во многих случаях выделенных из сложных смесей в индивидуальном виде, использованы современные методы исследования: ^1H ,

^{13}C , ^{15}N и ^{19}F ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), ИК-спектроскопия, HRMS-анализ, которые позволяют надежно доказать строение полученных соединений.

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

в предполагаемых механизмах необходимо указывать метод и базис, используемые при проведении квантово-химических расчётов, следовало бы более детально разобраться в квантово-химических расчетах, отражающих динамику взаимодействия α -галоген- β -ациленоатов с нуклеофилами.

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

На заседании 26 ноября 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Тюменцеву И.А. учёную степень кандидата химических наук за внесение существенного вклада в химию пул-пульных алкенов в ходе изучения фундаментальных закономерностей аза-реакции Михаэля и синтетического потенциала моногалогензамещённых еноатов в реакциях с бинуклеофилами с выходом на широкий ряд разнообразных аза-гетероциклов.

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



[Handwritten signature of Igor Borisovich Rozentveig]

Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

[Handwritten signature of Svetlana Nikolaevna Arbutova]

Арбузова Светлана Николаевна

28.11.2024 г.