

УТВЕРЖДАЮ:

И. о. директора

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского
центра «Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН»



Москалик М.Ю.

3 октября 2025 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» (ИрИХ СО РАН)
о диссертационной работе Шульгина Руслана Сергеевича, представленной на
соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа «Трифторметилзамещённые иминопирролиновые спирты в реакциях с кислотами» выполнена в лаборатории фармацевтической и медицинской химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

В период подготовки диссертации соискатель Шульгин Руслан Сергеевич проходил обучение в аспирантуре ФГБУН Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН» (01.09.2021 – 31.08.2025). В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника ИрИХ СО РАН.

В 2021 году окончил магистратуру ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по направлению «18.04.01 Химическая технология». Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2025 г. ФГБУН Федеральным исследовательским центром «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

Научный руководитель – доктор химических наук Шемякина Олеся Александровна, ведущий научный сотрудник лаборатории фармацевтической и медицинской химии ФГБУН Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

ВЫПИСКА

из протокола № 194 от 30 сентября 2025 года заседания специализированной секции «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений» Учёного совета ФГБУН Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 33 члена (в т. ч. д.х.н. — 8, к.х.н. — 25) специализированной секции «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений» Учёного совета ИРИХ СО РАН.

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе Шульгина Руслана Сергеевича «Трифторметилзамещённые иминопропаргильные спирты в реакциях с кислотами».

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б.; д.х.н. Рулёв А.Ю.; д.х.н. Беляева К.В.; д.х.н., доцент Шмидт Е.Ю.; д.х.н. Корчевин Н.А.; д.х.н. Львов А.Г.; к.х.н. Кондрашов Е.В.; к.х.н. Романов А.Р.; к.х.н. Дворко М.Ю.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н., г.н.с. Беляева К.В. (лаборатория неопределённых гетероатомных соединений ИРИХ СО РАН) и к.х.н., с.н.с. Романов А.Р. (лаборатория плазмохимических технологий в винилировании ИРИХ СО РАН).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

д.х.н. Львов А.Г. Как разделяли смесь тиоцианата изотиазолия и 4-тиоциано-2,5-дигидрофурана? Как был получен монокристалл изотиазолевого соли?

д.х.н. Корчевин Н.А. Почему в случае применения серной кислоты наблюдается гидролиз иминопропаргильных спиртов, а с галогеноводородными кислотами нет?

д.х.н. Рулёв А.Ю. Почему не были выделены в чистом виде некоторые 5-гидрокси-3(2*H*)-дигидрофураноны? Сравнивались ли значения препаративных и выходов по ЯМР для одних и тех же 3(2*H*)-дигидрофуранонов? Наблюдалось ли раскрытие тетрагидрофурана в кислых условиях? Как происходит внутримолекулярная переэтерификация? Может ли механизм получения аминокетонов начинаться со стадии этерификации? По какому механизму происходит замещение атома брома на этокси-группу в реакции 4-бром-2,5-дигидрофурана с этанолом? Можно ли отличить 4-этокси-2,5-дигидрофуран от 3-этокси-изомера в случае изменения регионарности реакции?

д.х.н., доцент Розенцвейг И.Б. Как были получены иминопропаргильные спирты? Механизм получения иминопропаргильных спиртов.

д.х.н., доцент Шмидт Е.Ю. Что имеется в виду под *син*- и *анти*-присоединением? В некоторых полученных соединениях имеются два хиральных центра. Наблюдалось в этих случаях образование диастереоизомеров?

д.х.н. Беляева К.В. Известны ли иминопропаргильные спирты без трифторметильной группы? Проявляется ли влияние этой группы на реакционную способность выбранных объектов?

к.х.н. Кондрашов Е.В. Как объяснить, почему вторичный и первичный иминопропаргильные спирты не приводят к образованию изотиазолиевых солей? Может ли образование 4-галоген-2,5-дигидрофурана протекать через присоединение двух атомов галогена? Имеются ли литературные данные для механизма изомеризации *Z*-аддукта галогеноводородной кислоты и иминопропаргильного спирта в *E*-изомер через алленовый интермедиат? Какие были исследованы основания в реакции получения аминокетонов и пробовали ли использовать

карбоксилаты металлов? В каком виде уходит цианид-ион в реакции получения изотиазолиевых солей?

к.х.н. Дворко М.Ю. Реакцию гидрохлорирования проводили с помощью газообразного хлороводорода или соляной кислоты?

к.х.н. Романов А.Р. Как была доказана структура продуктов окисления изотиазолиевых солей? Что происходит с 3-гидроперокси-2,3-дигидроизотиазол-1,1-диоксидом при записи масс-спектра? В реакциях с аминокетонами были получены индольный и пиразольный производные. Есть ли планы по расширению данной тематики?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие **ЗАМЕЧАНИЯ:**

д.х.н. Рулёв А.Ю. Следует рассмотреть альтернативные названия работы.

к.х.н. Романов А.Р. В тексте диссертации и на схемах следует указать соотношение образующихся диастереоизомеров.

По итогам обсуждения диссертации «Трифторметилзамещённые иминопиперидиновые спирты в реакциях с кислотами» **принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

Актуальность работы. Благодаря уникальному строению и разнообразным биологическим эффектам, полифункциональные ацетиленовые соединения стали важным объектом исследований в области тонкого органического синтеза. Особенно интересны ацетиленовые соединения, активированные сильными акцепторными заместителями, которые делают тройную связь более реакционноспособной. Это позволяет осуществлять характерные для ацетиленов реакции в мягких условиях, часто количественно и стереоселективно, не прибегая к использованию катализаторов. Появляется возможность одnoreакторной сборки сложных циклических структур. Кроме того, в процессе присоединения различных реагентов к ацетиленам образуются аддукты с двойной $C=C$ связью, вступающей в многочисленные дальнейшие реакции функционализации.

Одним из примеров таких соединений являются полифункциональные CF_3 -содержащие электронодефицитные ацетилены. Синтетическое использование таких соединений открывает возможность селективного введения фторсодержащих групп в целевые молекулы органических соединений. Трифторметильная группа относится к числу наиболее важных заместителей в органической химии, что обусловлено её характеристиками: уникальной прочностью, высокой электроотрицательностью и гидрофобностью. Трифторметилированные соединения обладают повышенной липофильностью, окислительной, гидролитической и термической стабильностью.

Несмотря на свой немалый синтетический потенциал, CF_3 -иминопиперидиновые спирты остаются практически неизученным классом соединений. Это касается не только аспектов поведения данных структур в химических реакциях, но и методов синтеза. Они могут быть получены из легкодоступных реагентов, а наличие реакционноспособных функциональных групп (имино-, гидроксильная группы и тройная связь) в структуре этих соединений определяет их способность к гетероциклизации.

Исследования, проведенные в рамках настоящей диссертационной работы, выполнены в соответствии с планами НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по теме «Разработка методологии и фундаментальных основ синтеза потенциально востребованных органических соединений на базе новых реакций с использованием галогенсодержащих реагентов и техногенного сырья, изучение свойств и поиск путей возможного практического применения» (№ гос. регистрации 121021600264-5).

Цель работы. Изучение реакционной способности трифторметилзамещённых иминопропаргиловых спиртов в реакциях с неорганическими и карбоновыми кислотами и разработка новых методов получения функционализированных ненасыщенных и гетероциклических CF_3 -содержащих соединений. В рамках поставленной цели планировалось решить следующие задачи:

- синтезировать ряд исходных CF_3 -иминопропаргиловых спиртов на основе реакции кросс-сочетания *N*-замещённых трифторацетимидаил хлоридов с пропаргиловыми спиртами;
- реализовать реакцию гидролиза/гидратации CF_3 -иминопропаргиловых спиртов;
- изучить реакционную активность CF_3 -иминопропаргиловых спиртов по отношению к галогеноводородным кислотам;
- изучить реакцию гидротииоцианирования CF_3 -иминопропаргиловых спиртов;
- осуществить реакцию присоединения карбоновых кислот к CF_3 -иминопропаргиловым спиртам.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые систематически изучены реакции CF_3 -иминопропаргиловых спиртов с кислотами, в результате чего разработаны методы синтеза CF_3 -содержащих ненасыщенных и гетероциклических соединений.

Реализована реакция кислотного гидролиза. Найдено, что в присутствии серной кислоты протекают гидролиз иминогруппы, гидратация тройной связи и циклизация образующихся интермедиатов, приводящая к 5-гидрокси-3(2*H*)-дигидрофуранонам.

Осуществлен синтез 4-галоген-2,5-дигидрофуранов на основе реакции CF_3 -иминопропаргиловых спиртов с галогеноводородными кислотами (HCl , HBr , HI), которая протекает по схеме присоединения-циклизации.

Впервые показана возможность синтеза тиоцианатов изотиазолия и 4-тиоциано-2,5-дигидрофуранов реакцией гидротииоцианирования CF_3 -иминопропаргиловых спиртов при комнатной температуре.

Обнаружена катализируемая органическими основаниями домино-реакция карбоновых кислот и трифторметилированных иминопропаргиловых спиртов, приводящая к образованию CF_3 -содержащих аминокенонов.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов синтеза, идентификации и анализа синтезированных

соединений методами спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N и ^{19}F , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Личный вклад автора. Все изложенные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель совместно с руководителем планировал эксперименты, выполнял синтезы, участвовал в интерпретации экспериментальных данных и обсуждении полученных результатов, в подготовке и написании публикаций.

Апробация работы и публикации. Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Всероссийских и международных конференциях: Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии - 2023» посвящённая 65-летию со дня основания НИОХ СО РАН (Новосибирск, 2023); международная конференция по химии «Байкальские чтения – 2023» (Иркутск, 2023); Всероссийская конференции «Химия неопределённых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» посвящённая научному наследию М.Г. Кучерова (Санкт-Петербург, 2024). По материалам диссертационной работы опубликованы 2 статьи и тезисы 3 докладов.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертационная работа отвечает требованиям пункта 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата наук является научно-квалификационной работой, в которой были получены фундаментальные данные о реакционной способности трифторметилзамещённых иминопропаргиловых спиртов в реакциях с неорганическими и карбоновыми кислотами. Полученные результаты вносят существенный вклад в развитие химии активированных ацетиленовых соединений и дополняют её малоизученный раздел о реакционной способности иминопропаргиловых спиртов.

Диссертационная работа «Трифторметилзамещённые иминопропаргиловые спирты в реакциях с кислотами» Шульгина Руслана Сергеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия в диссертационном совете 24.1.165.01 (Д 003.052.01) при ФГБУН Федеральном исследовательском центре «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН».

Заключение принято на заседании специализированной секции «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений» Учёного совета ИрИХ СО РАН.

Результаты голосования: «за» – 33, «против» – нет, «воздержалось» – нет (протокол № 194 от 30 сентября 2025 года).

Заместитель председателя специализированной секции
«Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений»
Учёного совета ФГБУН Федерального исследовательского центра
«Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН»
д.х.н., доцент, заведующий лабораторией
галогенорганических соединений
ИрИХ СО РАН



Розенцвейг И.Б

Секретарь специализированной секции
«Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений»
к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории
непредельных гетероатомных соединений
ИрИХ СО РАН



Никитина Л.П.