

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Д.х.н., академику РАН Егорову М.П.

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Чусов Денис Александрович, доктор химических наук, заведующий лабораторией стереохимии металлоорганических соединений №103 ФГБУН ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Виноградской Екатерины Евгеньевны на тему: «Синтез новых гетероциклических соединений в реакциях имидазотриазинтионов и N-аминогликолькурилов с электрофильными реагентами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, заведующий
лабораторией №103 ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова
РАН

Подпись д.х.н. Д.А. Чусова удостоверяю
Ученый секретарь, к.х.н.



Д.А. Чусов

Е.Н. Гулакова
29 января 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Виноградовой Екатерины Евгеньевны
«Синтез новых гетероциклических соединений в реакциях
имидазотриазинтионов и N-аминотиогликольурилов с электрофильными
реагентами» по специальности 1.4.3 – Органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Чусов Денис Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли наук, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	Лаборатория стереохимии металлоорганических соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Веб-сайт	http://ineos.ac.ru/
Телефон	(499) 135-92-02
Адрес электронной почты	Denis.chusov@gmail.com
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Losev M. A., Kozlov A. S., Kharitonov V. B., Afanasyev O. I., Kliuev F. S., Bulygina L. A., Khrushcheva N. S., Loginov D. A., Chusov D. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids – a direct route to amide synthesis // Org. Biomol. Chem. – 2023. – V. 21. – P. 8477–8481. 2. Gao J., Ma R., Poovan F., Zhang L., Atia H., Kalevaru N. V., Sun W., Wohlrab S., Chusov D. A., Wang N., Jagadeesh R. V., Beller M. Streamlining the synthesis of amides using Nickel-based nanocatalysts // Nat.

Commun. – 2023. – V. 14. – 5013.

3. Biriukov K. O., Belova S. A., Dudkin S. V., Afanasyev O. I., Godovikova M., Chusov D. Peculiarities of fluoride activation of porphyrin and phthalocyanine catalysts by the example of zirconium and hafnium in the production of cyclic carbonates // Mol. Catal. – 2023. – V. 549. – 113432.

4. Podyacheva E., Balalaeva A. I., Afanasyev O. I., Runikhina S., Chusova O., Kozlov A. S., Liao S., Chusov D. Syngas as a synergistic reducing agent for selective reductive amination—a mild route to bioactive amines // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – P. 10514–10518.

5. Fatkulin A. R., Korochantsev V., Afanasyev O. I., Podyacheva E., Chusova O., Muratov D. V., Godovikova M. I., Semenov S., Chusov D. Sodium hypophosphite mediated reductive amination of carbonyl compounds with N,N-dialkylformamides // New J. Chem. – 2023. – V. 47. – P. 6532–6535.

6. Runikhina S. A., Afanasyev O. I., Kuchuk E. A., Perekalin D. S., Jagadeesh R. V., Beller M., Chusov D. Catalytic utilization of converter gas – an industrial waste for the synthesis of pharmaceuticals // Chem. Sci. – 2023. – V. 14. – P. 4346–4350.

7. Kliuev F., Kuznetsov A., Afanasyev O. I., Runikhina S. A., Kuchuk E., Podyacheva E., Tsygankov A. A., Chusov D. Sodium hypophosphite as a bulk and environmentally friendly reducing agent in the reductive amination // Org. Lett. – 2022. – V. 24. – №. 42. – P. 7717–7721.

8. Afanasyev O. I., Kliuev F. S., Tsygankov A. A., Nelyubina Y. V., Gutsul E., Novikov V. V., Chusov D. Fluoride additive as a simple tool to qualitatively improve performance of nickel-catalyzed asymmetric Michael addition of malonates to nitroolefins // J. Org. Chem. – 2022. – V. 87. – №. 18. – P. 12182–12195.

9. Kozlov A. S., Afanasyev O. I., Chusov D. Borrowing hydrogen amination: Whether a

	<p>catalyst is required? // <i>J. Catal.</i> – 2022. – V. 413. – P. 1070–1076.</p> <p>10. Trifonova E. A., Ankudinov N. M., Chusov D., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach // <i>Chem. Commun.</i> – 2022. – V. 58. – P. 6709–6712.</p> <p>11. Podyacheva E., Afanasyev O. I., Vasilyev D. V., Chusov D. Borrowing hydrogen amination reactions: a complex analysis of trends and correlations of the various reaction parameters // <i>ACS Catal.</i> – 2022. – V. 12. – №. 12. – P. 7142–7198.</p> <p>12. Fatkulin A. R., Afanasyev O. I., Tsygankov A. A., Chusov D. Enhancing the efficiency of the ruthenium catalysts in the reductive amination without an external hydrogen source // <i>J. Catal.</i> – 2022. – V. 405. – P. 404–409.</p> <p>13. Podyacheva E., Afanasyev O. I., Ostrovskii V. S., Chusov D. Syngas instead of hydrogen gas as a reducing agent – a strategy to improve the selectivity and efficiency of organometallic catalysts // <i>ACS Catal.</i> – 2022. – V. 12. – №. 9. – P. 5145–5154.</p> <p>14. Runikhina S., Chusov D. Hayashi ligand-based rhodium complex in carbon monoxide and molecular hydrogen-assisted reductive amination // <i>Mendeleev Commun.</i> – 2021. – V. 31. – №. 6. – P. 781–783.</p> <p>15. Runikhina S., Eremin D., Chusov D. Reductive aldol-type reactions in the synthesis of pharmaceuticals // <i>Chem. Eur. J.</i> – 2021. – V. 27. – №. 62. – P. 15327–15360.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени,</p>	<p>Не являюсь</p>

его научный руководитель?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по диссертационного исследования?	Не являюсь



_____ / Чусов Д.А.

Подпись д.х.н. Д.А. Чусова удостоверяю
Ученый секретарь, к.х.н.



_____ / Гулакова Е.Н.

«29» января 2024 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Виноградской Екатерины Евгеньевны “Синтез новых гетероциклических соединений в реакциях имидазотриазинтионов и N-аминотиогликольурилов с электрофильными реагентами”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Диссертационное исследование Виноградской Е.Е. посвящено актуальной области химии – получению азотсодержащих гетероциклических соединений. Фундаментальное значение работы связано с разработкой подходов к региоселективному синтезу ряда гидразоимидазо[4,5-d]тиазолонов и имидазо[4,5-d]тиазоло[4,3-b]оксазолов. Прикладное значение работы состоит в изучении антипролиферативной и фунгицидной активности полученных соединений.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 177 наименований.

В литературном обзоре собраны и описаны работы по взаимодействию циклических мочевины с α -галогенкарбонильными соединениями, алкенил(алкинил)галогенидами, алкил(арил)галогенидами и другими электрофильными реагентами. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием.

Обсуждение результатов логически разбито на восемь разделов: синтез 1,3-дизамещенных имидазо[4,5-e]-1,2,4-триазин-3-тионов; N-аминотиогликольурилов; перегруппировка типа Димрота N-аминотиогликольурилов в синтезе 2-гидразоимидазо[4,5-d]тиазолонов; региоселективный синтез новых имидазо[4,5-e]тиазоло[3,2-b][1,2,4]триазинов; S-алкилирование производных N-аминотиогликольурилов α -бромкетонами с последующей реакцией сочетания по Эшенмозеру; каскадная реакция тиогликольурилов с α -бромкетонами в синтезе новой гетероциклической системы – имидазо[4,5-d]тиазоло[4,3-b]оксазолов; синтез S-алкилзамещенных производных N-аминотиогликольурилов; исследование биологической активности синтезированных соединений.

Отдельно стоит отметить, удачное оформление диссертации. Автор старается облегчить читателю понимание, для чего использует цветовую дифференциацию групп и реагентов, а также выделение соответствующих пиков в спектрах при доказательстве утверждения. Также автор при объяснении особенностей субстратной специфичности продуктов 14 приводит анализ трендов и объяснение наблюдающимся эффектам.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных автором соединений надежно подтверждено данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для установления строения ключевых соединений проведен также рентгеноструктурный анализ. Стоит отметить, что автор выверяет рассчитанные массы для масс-спектров высокого разрешения с точностью до электрона. Также автором измерены температуры плавления и проведено соотнесение атомов с соответствующими сигналами в ЯМР спектрах.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в пяти научных статьях, одна из которых в журнале *RSC Advances*. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Виноградовой Е. Е. синтетические методы могут быть с успехом использованы на Химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. В разделе обсуждения результатов стоило больше внимания уделить обсуждению результатов. Так, например, в разделах 3.1, 3.2 и 3.3 обсуждается, как меняется выход продукта в различных условиях, но практически не обсуждается, из-за чего это происходит и не приводится анализ трендов.
2. В работе стоило обсудить, почему при раскрытии имидазолин-2-тионового кольца происходит исключительно разрыв C-N связи со стороны гидразидного фрагмента.
3. Стоило попробовать высадить сульфиды/гидросульфиды.

4. При описании соединений, полученных по литературным методикам лучше приводить исследованные физические и физико-химические данные, которые сравнивались с литературой.

5. В литературном обзоре не хватает выводов. Какие есть ограничения у подходов? Какие из реагентов наиболее универсальные?

6. При получении соединений типа **3** в обсуждение результатов не приведены выходы и не обсуждается селективность при использовании несимметричных субстратов **2**.

7. При получении соединений типа **5** не обсуждаются ограничения подхода. Можно ли получать такие продукты из алифатических альдегидов?

8. На странице 65 автор пишет, что *«важно отметить, что разработанная методика позволяет получать исключительно продукты линейного строения, в то время как в литературе описаны аналогичные методы, подразумевающие образование смеси региоизомерных продуктов»*. Замечательно, что автору удалось разработать такую методику, но следовало обсудить почему наблюдается такая колоссальная разница.

9. В литературном обзоре для многих продуктов не указаны выходы. Например, схемы **5**, **15**, **16**, **19**, **22**, **25**, **27**, **29**, **32**.

10. В таблице 7 лучше было бы привести выход продукта **11a**, а не соотношение продукта **11a** к исходному **10a**.

11. При получении продуктов **14** автор ничего не говорит о диастереоселективности процесса.

12. В диссертации присутствуют опечатки, неудачные выражения и неточности:

Страница 11 – для продукта **15** указан заместитель OR, а его последующее превращение ведет к продукту с заместителем OR³

В обсуждении результатов автор приводит концентрацию соляной кислоты с точностью до сотой процента. Однако в экспериментальной части автор не описывает как он получает раствор соляной кислоты с такой точностью.

Общепринятые сокращения употребляются без точек. Например, «мин» вместо «мин.».

На странице 67 автор пишет «через образование карбанион» вместо «через образование карбанионА».

При оформлении ссылок нет единообразия в сокращённых названиях журналов, например, ссылки 118 и 125.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 №335, от 02.08.2016 №748), а также постановлению правительства РФ №1786 от 26.10.2023 предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Виноградова Екатерина Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Заведующий лабораторией № 103 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Чусов Денис Александрович

01.02.2024

Контактные данные:

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.3 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел: +74991359291; e-mail: chusov@ineos.ac.ru

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН Чусова Д.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.

