

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 04.06.2025 г. № 21

О присуждении Гришину Сергею Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез 5- и 6-членных *N*-гетероциклов с участием электрического тока: процессы создания связей С-С и С-гетероатом» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 24 марта 2025 г., протокол № 8 диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Гришин Сергей Сергеевич 1993 года рождения, в 2017 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», магистерская программа: «Современные технологии и аналитические методы исследований в системе допинг- и наркоконтроля», номер диплома 107718 0954675, регистрационный номер 353, дата выдачи 29 июня 2017 г.

В период подготовки диссертации обучался в очной аспирантуре ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 18.06.01

«Химическая технология», профиль 05.17.04 «Технология органических веществ», которую закончил в 2021 (номер диплома 107718 1137965, регистрационный номер 1321, дата выдачи 05 июня 2021 г.)

Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (хорошо) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории направленной функционализации Органических молекулярных систем № 33 ИОХ РАН и старшим преподавателем на кафедре Экспертизы в допинг- и наркоконтроле ФГБОУ ВО «Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева».

Диссертация выполнена в Лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН и на кафедре Экспертизы в допинг- и наркоконтроле РХТУ им. Д.И. Менделеева, **научный руководитель** — директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций №13, академик РАН, доктор химических наук Терентьев Александр Олегович.

Официальные оппоненты:

Ларионов Владимир Анатольевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией стереонаправленного синтеза биоактивных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН).

Феста Алексей Алексеевич, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения Высшего образования Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы (РУДН), дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) в своем

положительном заключении, подписанном Газизовым Альмиром Сабиновичем (д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им. А. Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ) указала, что диссертационная работа Гришина С.С. по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Гришин Сергей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям органического синтеза, органической электрохимии и химии гетероциклических соединений.

На автореферат поступило 2 положительных отзыва: от д.х.н., Перекалина Дмитрия Сергеевича (заведующий лабораторией № 101 Федерального государственного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений Российской академии наук»), д.х.н., доцента Тихомирова Александра Сергеевича (заведующий лабораторией синтеза антибиотиков, преодолевающих резистентность Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе»).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, также имеются вопросы по механизмам представленных превращений и выбору исходных субстратов для сборки гетероциклических каркасов. Все недостающие в автореферате

сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН, Вацадзе Сергей Зурабович (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2), д.х.н. Семенов Виктор Владимирович (заведующий лабораторией медицинской химии № 17), д.х.н., Газиева Галина Анатольевна (ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений № 19), д.х.н., Ферштат Леонид Леонидович (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19), к.х.н. Виль Вера Андреевна (заведующая лабораторией химии промышленно полезных продуктов № 7), к.т.н., доцент Якушин Роман Владимирович (декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»).

Соискатель имеет **6 опубликованных работ**, в журналах, рекомендованных ВАК, **1 патент**, **10 тезисов** на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Vil', V. A. Radical addition of tetrahydrofuran to imines assisted by *tert*-butyl hydroperoxide / V. A. Vil', **S. S. Grishin**, E. P. Baberkina, V. A. Kostyagina, A. E. Kovalenko, A. O. Terent'ev // *Tetrahedron Letters*. – **2020**. – V. 61. – P. 152150.
2. Vil', V. A. Electrochemical synthesis of tetrahydroquinolines from imines and cyclic ethers *via* oxidation/aza-Diels-Alder cycloaddition / V. A. Vil', **S. S. Grishin**, E. P. Baberkina, A. L. Alekseenko, A. P. Glinushkin, A. E. Kovalenko, A. O. Terent'ev // *Adv. Synth. Catal.* – **2022**. – V. 364. – P. 1098-1108.

3. Vil', V. A. Electrochemically induced synthesis of imidazoles from vinyl azides and benzyl amines / V. A. Vil', **S. S. Grishin**, A. O. Terent'ev // *Molecules*. – 2022. – V. 27. – P. 7721.
4. **Grishin, S. S.** Electrochemical synthesis of CN-substituted imidazo[1,5-*a*]pyridines via cascade process using NH₄SCN as both electrolyte and non-trivial cyanating agent / **S. S. Grishin**, O. M. Mulina, V. A. Vil', A. O. Terent'ev // *Org. Chem. Front.* – 2024. – V. 11. – P. 327-335.
5. **Grishin, S. S.** Electrochemically mediated synthesis of cyanated heterocycles from α -amino esters, pyridine-2-carbaldehydes and NH₄SCN as cyano group source // **S. S. Grishin**., A. O. Ustyuzhanin, V. A. Vil', A. O. Terent'ev // *Chem. Eur. J.* – 2025. – V. 31. – P. e202404051.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Реализован синтез *N*-гетероциклических соединений классов тетрагидрохинолинов, имидазолов, имидазо[1,5-*a*]пиридинов, 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиазинов с участием электрического тока.

Предложен электрохимический способ синтеза производных тетрагидрохинолина из иминов и простых эфиров.

Разработан метод селективного присоединения простых эфиров к *N*-арилиминам с образованием β -аминоэфиров с использованием *трет*-бутилгидропероксида в качестве инициатора.

Предложен электрохимический способ получения имидазолов из винилазидов и бензиламинов с использованием йодида калия в качестве электролита и редокс-медиатора.

Установлено, что система NH₄SCN/электрический ток может использоваться для цианирования в синтезе гетероциклических соединений.

Разработаны методы синтеза 1-цианоимидазо[1,5-*a*]пиридинов, COOR- и CN-функционализированных имидазо[1,5-*a*]пиридинов, 4-оксо-4*H*-

пиридо[1,2-*a*]пиразинов из пиридин-2-карбальдегидов, ароматических аминов или α -аминоэфиров и NH_4SCN в качестве источника цианид-анионов.

Показано, что полученные гетероциклические соединения обладают выраженной фунгицидной активностью по отношению к фитопатогенным грибам различных таксономических классов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито сложное комплексное направление, охватывающее химию радикальных и ионных частиц, реакции в растворе и на поверхности, процессы с участием электрического тока и редокс-активных органических соединений в синтезе гетероциклических соединений.

Реализованы подходы к синтезу 5- и 6- членных азотсодержащих гетероциклов путем образования связей С-С и С-гетероатом с участием электрического тока. Созданные методы основаны на многостадийных превращениях, включающих как процессы анодного окисления $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ субстратов, так и взаимодействие нуклеофильных и электрофильных частиц.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- циклическая вольтамперометрия;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

Разработаны методы синтеза 5- и 6-членных азотсодержащих гетероциклов, которые имеют огромное значение в медицинской и других областях органической химии.

Показано, что синтезированные тетрагидрохинолины, имидазо[1,5-*a*]пиридин-1-карбонитрилы и 4-оксо-4*H*-пиридо[1,2-*a*]пиазин-1-

карбонитрилы проявили выраженную фунгицидную активность по отношению к некоторым типам фитопатогенных грибов, наносящих вред сельскому хозяйству.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , 2D-корреляционная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных не противоречит литературным данным по химии гетероциклических соединений, а также теоретическим основам электрохимии.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планированию и выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно развиты подходы к электрохимическому синтезу N-

гетероциклических соединений, что является нестандартным направлением в химии гетероциклов. Предложенные стратегии включают химию радикальных и ионных частиц, реакции в растворе и на поверхности, процессы с участием электрического тока и редокс-активных органических соединений.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), и диссертационный совет принял решение присудить Гришину Сергею Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.3 — органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Научный руководитель ИОХ РАН,

Академик РАН

М.П. Егоров

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

Подписи М.П. Егорова и Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

И.К. Коршевец

04 июня 2025 г.

