

**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 11.12.2024 г. № 55

О присуждении Корженко Кириллу Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Реакции нуклеофильного присоединения и окислительные трансформации с участием электронодефицитных 4*H*-хроменов» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 19 сентября 2024 г., протокол № 37, 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 Корженко Кирилл Сергеевич 1997 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, диплом специалиста № 106305 0078998, регистрационный номер 169735. Прошёл обучение в аспирантуре Самарского государственного технического университета с 1 сентября 2020 года по 31 августа 2024 года, свидетельство об окончании аспирантуры № 106304 0000103. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), и органической химии (хорошо) сданы. В настоящее время работает ведущим специалистом лаборатории органического синтеза дирекции нефтехимии и органического синтеза «Сибур-Инновации».

Диссертация выполнена в СамГТУ на кафедре Органической химии; **научный руководитель** — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Самарского государственного технического университета — Осянин Виталий Александрович.

Официальные оппоненты:

Гулевская Анна Васильевна (доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой органической химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»)

Михайлов Андрей Андреевич (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории биоинформационных методов комбинаторной химии и биологии Института биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина») в своем **положительном заключении**, подписанном Сосновских Вячеславом Яковлевичем (профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики) указала, что диссертационная работа К.С. Корженко по актуальности, новизне, уровню поставленных и успешно решённых задач полностью соответствует критериям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а также пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 с изменениями в Постановлениях Правительства РФ от 21.04.2016 года №335; 02.08.2016 года №748; 29.05.2017 года №650; 20.03.2021 года №426; 26.10.2023 года №1786, а также соответствует п.1 «Выделение и очистка новых соединений», п.2 «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п.3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п.7 «Выявление закономерностей типа “структура-свойство”» и п.10 «Исследование

стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия, и ее автор, Корженко Кирилл Сергеевич, заслуживает присуждения ему 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 области методологии синтеза и функционализации гетероциклических соединений.

На автореферат поступило 6 положительных отзывов: от к.х.н. А.А. Колодиной (старший научный сотрудник НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО Южный федеральный университет»), от к.х.н. А.С. Агаркова (научный сотрудник лаборатории Химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»), от д.х.н. В.В. Бурмистрова (заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»), от к.х.н. Гафиатуллина Б.Х. (инженер научно-исследовательской лаборатории «Синтетические полимерные материалы и композиты» ФГБОУ ВО «Казанский (Поволжский) федеральный университет. Химический университет имени А.М. Бутлерова), от д.х.н. Пурыгина П.П. (профессор кафедры неорганической химии, руководитель специализации «Органическая, биоорганическая и медицинская химия» ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»), от д.х.н. Дяченко В.Д. (заведующий кафедрой химии и биохимии, ФГБОУ ВО «Луганский государственный педагогический университет», институт естественных наук). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), член-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий Лабораторией функциональных органических соединений № 8 ИОХ РАН), д.х.н. Г.А. Газиева (вед. науч. сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН).

Соискатель имеет 31 публикацию, в том числе 20 опубликованных работ по теме диссертации, из которых 9 статей в рецензируемых журналах и 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Korzhenko, K. S. Divergent transformations of 2-Nitro-1*H*-benzo[*f*]chromenes in reactions with Alkylidenemalononitriles: access to Naphtho[2,1-*b*]furans via Base-mediated Pyran ring Contraction / K. S. Korzhenko, A. S. Yushkova, D. V. Osipov, D. A. Rashchepkina, O. P. Demidov, V. A. Osyanin // *Org. Lett.* – 2024. – V. 26. – P. 1310–1315.
2. Korzhenko, K. S. Transamination of 2-piperidinochromanes with (het)arylamines as a convenient route to 2-(het)arylaminochromanes / K. S. Korzhenko, V. A. Osyanin, D. V. Osipov, Y. N. Klimochkin // *Mendeleev Commun.* – 2021. – V. 31. – P. 265–267.
3. Korzhenko, K. S. Divergent Pathways for Reactions of 3-Formylchromone with Cyclic Secondary Amines in Alcoholic Media / K. S. Korzhenko, D. V. Osipov, V. A. Osyanin, Y. N. Klimochkin // *SynOpen.* – 2019. – V. 3. – P. 164–168.
4. Osyanin, V. A. Catalyst-Free Synthesis of Chromane-type *N,O*-acetals via Intramolecular Addition of Phenols to Enamines / V. A. Osyanin, D. V. Osipov, I. V. Melnikova, K. S. Korzhenko, I. A. Semenova, Y. N. Klimochkin // *Synthesis.* – 2020. – V. 52. – P. 3604–3621.
5. Корженко, К. С. [4+2]-Циклоприсоединение пуш-пульных стиролов к 1,2-нафтохинон-1-метидам: синтез 2-арил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хроменов / К. С. Корженко, А. С. Юшкова, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, Д. В. Осипов, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2023. – Т. 59. – С. 745–751.
6. Корженко, К. С. Реакции электронно-дефицитных 1*H*-бензо[*f*]хроменов с иодидом 2,3-диметилбензотиазол-3-ия / К. С. Корженко, В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2022. – Т. 58. – С. 634–638.
7. Корженко, К. С. Методы получения 2-аминохроманов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 217–223.
8. Корженко, К. С. Окислительная перегруппировка 3-арил-1*H*-бензо[*f*]хроменов в 2-ароил-1,2-дигидронафто[2,1-*b*]фураны / К. С. Корженко, Д. В.

Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин // Химия гетероцикл. соединений. – 2021. – Т. 57. – С. 599–601.

9. Корженко, К. С. Взаимодействие кросс-сопряженных пуш-пульных енаминокетонов с 1,2-нафтохинон-1-метидами: синтез 3-арил-1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)проп-2-ен-1-онов / К. С. Корженко, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, П. Е. Красников, Ю. Н. Климочкин // Химия гетероцикл. соединений. – 2018. – Т. 54. – С. 940–945.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны методы синтеза ранее неизвестных ацетил-, пивалоил- и метоксалилпроизводных 1*H*-бензо[*f*]хроменов, а также 1-(1*H*-бензо[*f*]хромен-2-ил)-3-фенилпроп-2-ен-1-онов и 2-арил-*N,N*-диметил-2,3-дигидро-1*H*-бензо[*f*]хромен-3-аминов. **Продемонстрировано**, что высокополяризованные 4*H*-хромены, содержащие электроноакцепторные заместители, являются активными акцепторами Михаэля, способными участвовать в реакциях с разнообразными *N*- и *C*-нуклеофилами.

Показано, что реакция Михаэля между хроменкарбальдегидами и вторичными циклическими аминами приводит к элиминированию формильной группы с образованием 2-аминохроманов. На примере 2-пиперидинилхроманов продемонстрирована их способность вступать в реакцию трансаминирования с ароматическими аминами.

Обнаружено, что направление нуклеофильной атаки 4-оксо-4*H*-хромен-3-карбальдегидов, содержащих три потенциальных электрофильных центра, с циклическими вторичными и гетероциклическими аминами зависит от условий синтеза и протекает с атакой на атом *C*(2) и формильную группу, приводя к образованию 3-(аминометил)хроман-4-онов, ациклических енаминокетонов или 3,3'-(азолилметил)бис(4*H*-хромен-4-онов). В случае взаимодействия полиэлектрофильного 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хромена с бинуклеофильными агентами реакция начинается с 1,4-присоединения и протекает с раскрытием пиранового цикла.

На основе реакции Анри ацилзамещенных 4*H*-хроменов в условиях основного катализа с нитроалканами **разработан** метод получения 3-(β-нитровинил)-4*H*-хроменов. **Обнаружено**, что механизм реакции зависит от природы ацильного фрагмента. В случае 3-формилпроизводных нуклеофильной атаке подвергается карбонильный атом углерода, в то время как другие 3-ацилпроизводные выступают в качестве акцепторов Михаэля и подвергаются раскрытию цикла с последующей рециклизацией. **Показано**, что при использовании в качестве субстратов 2-метоксалил-1*H*-бензо[*f*]хроменов в условиях реакции Анри образуются представители новой гетероциклической системы – бензо[5,6]хромено[2,3-*b*]пирролы.

В ходе исследования реакции β-нитрозамещенных бензохроменов с алкилиденмалонитрилами **установлено**, что они выступают в качестве акцепторов Михаэля и это открывает новые синтетические пути к получению (*E*)-2-[3-(нафтофуран-2-ил)аллилиден]малонитрилов в результате сужения пиранового цикла или к дигидроиндено[1,2-*c*]ксантенам в результате циклизации с участием нитрильной группы. **Продемонстрировано**, что наличие в полученных нафтофуранах электродефицитного фрагмента аллилиденмалонитрила делает их ценными строительными блоками в синтезе разнообразных гетеро- и карбоароматических соединений. Исследованы оптические свойства полученных соединений. **Установлено**, что 2-арилнафто[2,1-*b*]фураны обладают выраженными флуоресцентными свойствами, квантовый выход флуоресценции в большинстве случаев превышает 0.5.

Разработан новый подход к получению 2-алкокси-2*H*-хроменов на основе окислительной трансформации электродефицитных 4*H*-хроменов под действием соединений поливалентного иода. Реакция протекает через промежуточное образование катиона пирилия, который далее подвергается нуклеофильной атаке молекулой растворителя (спирта) или воды. В ряде случаев **наблюдалась** рециклизация пиранового цикла в результате нуклеофильной атаки.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Обнаружена дивергентность взаимодействия 2-нитро-1*H*-бензо[*f*]хроменов и их бензаналогов с метиленактивными нитрилами. В зависимости от природы растворителя, основания и его количества могут быть получены либо 3а,9а-

дигидро-9*H*-фуоро[3,2-*b*]хромены, либо метиновые соли в результате раскрытия пиранового цикла. **Выявлено**, что в протонной среде в полученных метиновых солях происходит внутримолекулярная деароматизация нафталинового фрагмента с образованием спироциклических производных изоксазола. Отличительной особенностью данных превращений является непосредственное участие нитрогруппы в процессе спироциклизации.

Выявлены оптимальные условия проведения синтезов, а также установлены граничные условия, оказывающие влияние на направление реакции в случае дивергентных превращений.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ;
- УФ-видимая спектроскопия;
- ИК-спектроскопия;
- квантово-химические расчеты;
- традиционные экспериментальные методы органической химии.

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

Предложены новые синтетические подходы к труднодоступным и ранее не описанным в литературе электронодефицитным 4*H*-хроменам. На основе электронодефицитных хроменов разработаны новые подходы к получению функционализированных хроманов, 2,3-дигидропиридин-4(1*H*)-онов, имидазо[1,2-*a*]пиримидинов, хромено[2,3-*b*]пиррол-9(11*H*)-онов, нафто[2,1-*b*]фуранов, дигидроиндено[1,2-*c*]ксантенов, фуоро[3,2-*b*]хроменов и спиро[изоксазол-5,1'-нафталин]-3-онов. **Описаны** методы выделения и очистки целевых соединений, изучены образующиеся в ходе реакций побочные продукты.

Показано, что большинство предложенных двухстадийных процессов с участием полиметиновых солей на основе нитрохроменов и метиленактивных нитрилов могут быть успешно проведены методом *one pot*. Впервые **обнаружена**

способность электронодефицитных 4*H*-хроменов выступать в роли одноуглеродных синтонов в реакции Михаэля.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных в ходе диссертационного исследования химических соединений 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 , в том числе и двумерные эксперименты, элементный анализ, масс-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ. 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 согласуется с литературными данными по процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме исследования, планировании и проведении описанных в диссертационной работе химических экспериментов, выделении, очистке полученных соединений, проведении физико-химических и спектральных методов анализа и интерпретации их результатов для доказательства строения и описания с их помощью полученных в ходе исследований веществ. Соискатель осуществлял подготовку материалов к публикации, участвовал в написании научных статей по выполненным исследованиям и проводил апробацию работ на конференциях.

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: разработаны новые синтетические подходы к полифункционализированным гетероциклическим системам на основе реакций нуклеофильного присоединения и окислительных трансформаций электронодефицитных 4*H*-хроменов. 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 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. №426; 26.10.2023 г. №1786, и диссертационный совет принял решение присудить Корженко Кириллу 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 10 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.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН

чл.-корр РАН



А.Д. Дильман

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

11 декабря 2024 г.