

**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 18.06.2025 г. № 24

О присуждении Левиной Анастасии Алексеевне (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Каталитические превращения донорно-акцепторных циклопропанов и их аналогов под действием ненуклеофильных соединений Ga(III)» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 15 апреля 2025 г., протокол № 14 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 Левина Анастасия Алексеевна 1994 года рождения, в 2018 году окончила Высший химический колледж РАН Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом специалиста № 107718 0608647, регистрационный номер 446. Проходила обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 01.10.2018 года по 01.10.2022 года. Диплом об окончании аспирантуры №107704 0158496 выдан 03 октября 2022 г. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично) и органической химии

(отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории химии diaзосоединений № 6 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии diaзосоединений № 6 ИОХ РАН; **научный руководитель** — старший научный сотрудник Лаборатории химии diaзосоединений № 6 ИОХ РАН, кандидат химических наук Новиков Роман Александрович.

Официальные оппоненты:

Колдобский Андрей Борисович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории тонкого органического синтеза (ЛТОС), отдел элементоорганических соединений ИНЭОС РАН.

Будынина Екатерина Михайловна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химической кинетики, кафедры химической кинетики Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИЦ РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Файзуллиной Лилией Халитовной (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией фармакофорных циклических систем, заместитель директора по науке Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) указала, что диссертационная работа Левиной А.А. по актуальности темы, новизне полученных результатов, практической значимости, достоверности 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, Левина Анастасия Алексеевна, 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 методологии органического синтеза.

На автореферат поступило 5 положительных отзывов: от к.х.н. Т.В. Дубининой (ведущий научный сотрудник кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова), д.х.н. В.А. Докичева (профессор, заведующий лабораторией биоорганической химии и катализа Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)), к.х.н. А.А. Михайлова (старший научный сотрудник, заведующий группой химии природных соединений ФГБУН Государственного Научного Центра Российской Федерации Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук), д.х.н. Д.С. Перекалина (заведующий лабораторией № 101 ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)), д.х.н. Ф.И. Зубкова (профессор кафедры органической химии факультета физико-математических и естественных наук ФГАОУ ВО Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы (РУДН)).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, а также имеются вопросы о координирующих свойствах галлия, возможности повторного применения каталитических систем, поиске других сфер применения фталоцианиновых катализаторов.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии №2), д.х.н., проф. В.В. Веселовский (главный научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова №11), к.х.н. П.Г. Шангин (научный сотрудник лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1), д.х.н. В.Б. Крылов

(заведующий лабораторией синтетических гликовакцин № 41), д.х.н. Г.А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений № 19), д.х.н. А.Н. Верещагин (заведующий лабораторией химии углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова № 21).

Соискатель имеет **18 опубликованных работ**, в том числе **8 работ** по теме диссертации: **3 статьи в рецензируемых научных изданиях** и **5 тезисов докладов** на Всероссийских и Международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Novikov R. A., Levina A. A., Borisov D. D., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Tkachev Y. V., Platonova Y. B., Tomilova L. G., Tomilov Y. V. / Synthesis of the cationic gallium phthalocyanines and their catalytic application in gallium (III)-activated processes for donor–acceptor substrates // *Organometallics*. – 2020. – V. 39. – №. 14. – P. 2580-2593.

2. Levina A. A., Novikov R. A., Borisov D. D., Novikov M. A., Tomilov Y. V. / Development of cationic gallium phthalocyanine catalysts for the chemistry of donor-acceptor cyclopropanes and its reactions with aldehydes // *Molecular Catalysis*. – 2023. – V. 550. – P. 113480.

3. Levina A. A., Borisov D. D., Novikov M. A., Shmelev M. A., Novikov R. A., Tomilov Y. V. / Reactions of β -styrylmalonates with aromatic aldehydes: the development of a catalytic version using gallium trichloride // *Mendeleev Commun.* – 2025. – V. 35. – №. 3. – P. 261–263.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Показана принципиальная возможность перехода от использования эквимольных количеств галогенидов галлия(III) в ряде открытых ранее процессов донорно-акцепторных циклопропанов к количествам, близким к каталитическим, основанная на создании и использовании ионных соединений Ga(III) с ненуклеофильными анионами.

Разработан простой способ синтеза стабильных на воздухе фталоцианинов галлия, который позволяет получить Bu_4PcGaCl с заметно большим выходом по сравнению с описанной литературной методикой.

Осуществлен синтез нового представителя фталоцианина галлия (Bu_8PcGaCl) по разработанной методике и дополнены данные о физико-химических свойствах фталоцианинов галлия.

Продемонстрирована эффективность каталитической системы на основе катионных фталоцианинов галлия (RPcGa^+) со слабокоординирующими анионами SbF_6^- или $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ в реакциях (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к ароматическим, гетероароматическим и алифатическим альдегидам.

Разработана методология использования каталитической системы на основе реакции анионного обмена между безводным трихлоридом галлия и солью серебра, в частности, тетрафторборатом серебра.

Реализован вариант «галлий-специфичной» реакции (3+2)-аннелирования β -стирилмалонатов с ароматическими альдегидами с использованием меньшего количества GaCl_3 , приближающим использование его к каталитическому варианту.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито направление каталитического использования соединений галлия в реакциях ДАЦ и их аналогов. **Продемонстрировано**, что каталитическая система на основе катионных фталоцианинов галлия (RPcGa^+) со слабокоординирующими анионами SbF_6^- или $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ эффективно катализирует реакции (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к альдегидам.

Изучена неорганическая модель создания суперэлектрофильных катализаторов путем обмена анионов в GaCl_3 на системах « $\text{GaCl}_3 + \text{AgBF}_4$ », « $\text{GaCl}_3 + \text{AgSbF}_6$ » и « $\text{GaF}_3 + \text{SbF}_5$ ». Показана несостоятельность ранее описанных тривиальных моделей обмена в системе « $\text{GaCl}_3 + \text{AgSbF}_6$ », так как доказано образование не только AgCl , но и AgGaCl_4 .

Впервые показана возможность взаимодействия ДАЦ и β -стирилмалонатов с альдегидами, катализируемого SbF_5 . В зависимости от условий

реакции меняется направление протекающих превращений, а выходы продуктов сопоставимы с полученными ранее при использовании других кислот Льюиса.

Показано, что для «галлий-специфичной» реакции (3+2)-аннелирования β -стирилмалонатов с ароматическими альдегидами, обычно протекающей при использовании двух эквивалентов GaCl_3 с 4-6 кратным избытком альдегида, можно снизить загрузку галлиевого соединения до 50 мол.% и использовать вдвое меньше альдегида при сохранении выходов образующихся инденилмалонатов, а также ввести в реакцию ранее нереакционноспособные альдегиды.

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

- спектроскопия ЯМР;
- РСА;
- ИК-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

Разработана каталитическая система на основе катионных фталоцианинов галлия со слабокоординирующими анионами SbF_6^- или $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$. Каталитическая система $\text{R}_n\text{PcGa}^+ \text{SbF}_6^-$ была **успешно протестирована** в реакциях (3+2)-циклоприсоединения ДАЦ к альдегидам. Для аналогов ДАЦ – β -стирилмалонатов – в реакции (3+2)-аннелирования с ароматическими альдегидами была использована каталитическая система с более активным Ga-центром, а именно ${}^t\text{Bu}_4\text{PcGa}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.

Был **разработан** также простой способ синтеза стабильных на воздухе фталоцианинов галлия и исследованы их структурные особенности

различными физико-химическими методами, в том числе с использованием современных методологий спектроскопии ЯМР.

Проведены предварительные биологические испытания для полученных тетрагидрофурановых производных и продуктов их модификации, которые показали потенциальную противораковую активность на линии карциномы молочной железы MCF-7. Нарботан и передан новый ряд тетрагидрофуранов для дальнейших испытаний.

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 был **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{71}Ga , 2D-корреляционная спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, 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 не противоречит литературным данным по химии донорно-акцепторных циклопропанов, в частности арилциклопропандикарбоксилатов, β -стирил-малонатов, альдегидов и фталоцианинов галлия.

Личный вклад соискателя состоит в сборе, анализе и обобщении научной информации по теме научного исследования, планировании и осуществлении всей синтетической части исследования, выделении и очистке полученных соединений, интерпретации полученных спектральных данных; регистрации рутинных спектров ЯМР 1D (^1H и ^{13}C) и 2D (COSY, HSQC, HMBC, NOESY), спектров поглощения для фталоцианинов, а также ИК спектров для инденов. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял 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 показана принципиальная возможность перехода от использования эквимольных количеств галогенидов галлия(III) к каталитическим количествам ионных соединений Ga(III) с ненуклеофильными анионами в открытых ранее реакциях донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) и изомерных им β -стирилмалонатов с альдегидами.

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 Левиной Анастасии Алексеевне 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,
д.х.н.

Верещагин

А.Н. Верещагин

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.

Газиева

Г.А. Газиева

Подписи А.Н. Верещагина и Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец

И.К. Коршевец

18 июня 2025 г.

