

**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 16.04.2025 г. № 13

О присуждении Моисеевой Наталии Валентиновне (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Развитие новых подходов к функционализации гидрокси- и алкокси-производных бензола на основе электроокислительного тиоцианирования и тиолирования» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 12 февраля 2025 года, протокол № 3, 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 Моисеева Наталия Валентиновна 1990 года рождения в 2013 году окончила Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 03.01.06 Биотехнология, диплом специалиста К № 78331, регистрационный номер 373. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (хорошо) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул (№1) ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН в Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул (№1); **научный руководитель** — доктор химических наук, заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем (№ 33) ИОХ РАН — Трушков Игорь Викторович.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН в Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул (№1); **научный руководитель** — доктор химических наук, заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем (№ 33) — Трушков Игорь Викторович.

Официальные оппоненты:

Берберова Надежда Титовна (доктор химических наук, заведующая кафедрой "Химия" ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет»).

Шундрин Леонид Анатольевич (доктор химических наук, заведующий лабораторией электрохимически активных соединений и материалов №29 ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ) в своем **положительном заключении**, подписанном Кадиловым Марсилом Кахировичем (профессор, доктор химических наук, профессор кафедры «Физика») указала, что диссертационная работа Н.В. Моисеевой по актуальности, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне, теоретической и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Моисеева Наталия Валентиновна, 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 области методологии электрохимического синтеза органических соединений.

На автореферат поступило 4 положительных отзыва: от д.х.н. Любимова С.Е. (заведующий Лабораторией стереохимии сорбционных процессов ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва), от д.х.н. Д.А. Шабалина (ведущий научный сотрудник лаборатории неопределённых гетероатомных соединений ФГБУН ФИЦ «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск), от к.х.н. А.А. Тютюнова (заведующий Лабораторией фторорганических соединений ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва), от к.х.н. А.Р. Фаткулина (научный сотрудник Лаборатории эффективного катализа № 103 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и включают пожелания или вопросы по отдельным частям работы. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н. Л.Л. Ферштат (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19 ИОХ РАН), д.х.н. В.В. Семёнов (заведующий лабораторией медицинской химии № 17 ИОХ РАН), д.х.н., проф. В.В. Веселовский (главный научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза № 11 ИОХ РАН), д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н. В.З. Ширинян (ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина № 3 ИОХ РАН), д.х.н. И.В. Свитанько (заведующий лабораторией молекулярного моделирования и направленного синтеза № 44 ИОХ РАН), Л.М. Глухов (научный сотрудник лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ИОХ РАН), д.х.н., проф. А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н. А.Н. Верещагин (заведующий лабораторией углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова № 21 ИОХ РАН), к.ф.н. В.А. Кокорекин (старший научный сотрудник лаборатории химии

карбенов и других нестабильных молекул № 1 ИОХ РАН), чл.-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений № 8 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **6 публикаций**, в том числе 6 опубликованных работ по теме диссертации, из них **2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК**, и 4 тезиса докладов на международных и всероссийских конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Moiseeva N.V., Sokolov A.E., Andreev I.A., Ratmanova N.K., Trushkov I.V., & Kokorekin V.A. / Electrooxidative Thiocyanation of Hydroxy - and Alkoxybenzenes // European Journal of Organic Chemistry – 2024. – Т.27, № 47. – e202400937.
2. Moiseeva N.V., Sokolov A.E., Trushkov I.V., & Kokorekin V.A. / Electrochemically driven Michael reaction: synthesis of hydroquinone thioethers // Org. Biomol. Chem. – 2025. – Т. 23, № 5. – С. 1089-1093.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведено комплексное исследование закономерностей электроокислительного тиоцианирования фенолов и их производных в отсутствие и в присутствии хлорида цинка как катализатора методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), спектрофотометрии и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП).

Разработаны методы электрохимического синтеза тиоцианатопроизводных гидрокси- и алкоксибензола.

Выявлены критерии выбора наиболее эффективного метода для тиоцианирования того или иного арена на основании данных циклической вольтамперометрии.

Выявлены основные закономерности взаимодействия производных гидрохинона с (гет)ароматическими тиолами и **предложен** удобный способ мониторинга процесса тиолирования с помощью ЦВА.

Разработан метод электрохимического тиолирования гидрохинона и его производных (гет)ароматическими тиолами. Предложенный подход и его модификации были также успешно протестированы для тиолирования производных пирокатехина и ранее полученного моно-тиоэфира.

Установлено, что большинство полученных тиоцианато гидроксид- и алкоксибензолов, гетарилтиогидрохинонов обладают антибактериальной и противогрибковой активностью в отношении *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, в том числе сопоставимой с существующими лекарственными препаратами.

Обнаружена связь между биологической активностью и структурой исследованных соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Впервые комплексно **исследованы** закономерности электроокислительного тиоцианирования и тиолирования С–Н-связей фенолов и их алкоксипроизводных.

Определены наиболее вероятные механизмы реализации соответствующих процессов.

Получены новые данные по тиоцианированию в присутствии хлорида цинка, которое протекает через электроокисление иона $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и образование высокореакционного комплекса типа $(\text{SCN})_2\text{-Zn(II)}$ как доступного и перспективного электрофильного тиоцианирующего агента.

Найдены условия для количественной электрогенерации протонированного пара-бензохинона (ключевого интермедиата реакции тиолирования производных гидрохинона) без добавления сильных кислот.

Предложены оригинальные вольтамперные методики для предварительного анализа эффективности процесса тиоцианирования и мониторинга процесса тиолирования.

Выявлены ранее неизвестные зависимости эффективности тиоцианирования от потенциала окисления соответствующего гидрокси- или алкоксибензола, а тиолирования — от кислотно-основных характеристик и потенциала окисления соответствующего тиола.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ;
- циклическая вольтамперометрия;
- спектрофотометрия;
- традиционные экспериментальные методы органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики

подтверждается тем, что:

Разработаны эффективные методы электроокислительного тиоцианирования С–Н-связей фенолов и их алкоксипроизводных (включая природные и полусинтетические биоактивные соединения, такие как фенол, тимол, гидрохинон, пирокатехин, гваякол, эвгенол, вератрол, дигидроапиол), 19 из которых ранее в таких процессах не изучались.

Предложен универсальный подход к электрохимическому тиолированию гидрохинона и ряда его производных. В ходе изучения реакции проведена оценка влияния строения и свойств со-реагентов на эффективность реализации процесса. Получено 38 тиоэфиров, большинство из которых ранее было неизвестно.

Обнаружена высокая антибактериальная и противогрибковая активность в отношении *Candida albicans*, *Aspergillus niger*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* тиоцианато гидрокси- и алкоксибензолов, гетарилтиогидрохинонов.

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 , в том числе двумерные эксперименты, масс-спектрометрия, спектрофотометрия, 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, родственными обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и систематизации литературных источников, планировании и проведении экспериментов, установлении строения полученных соединений и интерпретации экспериментальных данных. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и участвовал в подготовке к публикации научных статей 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 разработаны новые методы функционализации С–Н-связей ароматических соединений на основе электроокислительной функционализации гидрокси- и алкоксибензолов тиоцианат-ионами и (гет)арилтиолами с выходом к серии целевых продуктов С–S-сочетания, обладающих выраженной антибактериальной и противогрибковой активностью и потенциально применимых в медицине. 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 Моисеевой Наталии Валентиновне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 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.

А.Н. Верещагин

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

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

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

16 апреля 2025 г.

