

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. № 54

О присуждении Ращепкиной Дарье Андреевне (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «3-Нитробензофураны и 3-нитро-4*H*-хромены: сходство и различия в реакциях сопряженного и циклоприсоединения» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 19 сентября 2024 г., протокол № 36, 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 Ращепкина Дарья Андреевна 1997 года рождения в 2020 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Самарский государственный технический университет" по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, диплом специалиста № 106305 1458407, регистрационный номер 169749. Прошла обучение в аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Самарский государственный технический университет" с 1 сентября 2020 года по 31 августа 2024 года, свидетельство об окончании аспирантуры № 106304 0000002. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (хорошо), английскому языку (отлично) и органической химии (отлично) сданы. С 18 октября 2024 г работает ведущим специалистом лаборатории синтеза полимеров дирекции нефтехимии и органического синтеза «Сибур-Инновации».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Самарский государственный технический университет" на кафедре Органической химии; **научный руководитель** — доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Самарского государственного технического университета — Осянин Виталий Александрович.

Официальные оппоненты:

Абаев Владимир Таймуразович (доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Северо-Осетинского государственного университета им. К. Л. Хетагурова)

Белоглазкина Елена Кимовна (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, зав. лаб. биологически активных органических соединений (БАОС) химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» в своем **положительном заключении**, подписанном Доценко Виктором Викторовичем (доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии и технологий), указала, что диссертационная работа Д.А. Ращепкиной по актуальности, объему экспериментального материала, теоретическому уровню, практической значимости и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями в Постановлениях 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), а ее автор, Ращепкина Дарья Андреевна, 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 синтеза кислородсодержащих гетероциклических соединений и процессов сопряженного присоединения и циклоприсоединения.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов: от д.х.н. В.Ю. Коротаева (ведущий научный сотрудник отдела химического материаловедения Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»), от к.х.н. А.А. Колодиной (старший научный сотрудник ФГАОУ ВО Южный федеральный университет» НИИ физической и органической химии), 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 к.х.н. А.М. Газалиевой (инженер Химического института им. А.М. Бутлерова, отдела органической химии лаборатории исследований органических соединений), д.х.н. В.В. Бурмистрова (заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»), к.х.н. В.Е. Коноплева (доцент кафедры материаловедения и технологии машиностроения ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А. Тимирязева», д.х.н. П.П. Пурыгина (профессор кафедры неорганической химии, руководитель специализации «Органическая биоорганическая и медицинская химия» ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева». 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), д.х.н. А.М. Старосотников (ведущий научный сотрудник лаборатории ароматических азотсодержащих соединений №18 ИОХ РАН), д.х.н. В.В. Семенов (заведующий лабораторией медицинской химии № 17 ИОХ РАН), д.х.н. Г.А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН), член-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных

органических соединений № 8 ИОХ РАН), д.х.н. А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем №9 ИОХ РАН), д.х.н. С.В. Баранин (заведующий лабораторией карбоциклических соединений №10 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **16 публикаций**, в том числе **12 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **5 статей в рецензируемых журналах** и **7 тезисов докладов на научных конференциях**.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Osipov, D. V. Catalyst-free formal [3 + 2] cycloaddition of stabilized N,N-cyclic azomethine imines to 3-nitrobenzofurans and 3-nitro-4*H*-chromenes: access to heteroannulated pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoles / D. V. Osipov, K. S. Korzhenko, D. A. Rashchepkina, A. A. Artemenko, O. P. Demidov, V. A. Shiryaev, V. A. Osyanin // *Org. Biomol. Chem.* – 2021. – V. 19. – P. 10156–10168.

2. Осипов, Д. В. Нуклеофильная деароматизация 3-нитробензофуранов под действием 2-(1-арилэтилиден)малононитрилов / Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, А. А. Артёменко, О. П. Демидов, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 996–1001.

3. Осянин, В. А. Методы получения 3-нитробензофуранов / В. А. Осянин, Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, Ю. Н. Климочкин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2021. – Т. 57. – С. 615–623.

4. Осипов, Д. В. Методы получения 2-нитробензофуранов / Д. В. Осипов, Д. А. Ращепкина, П. Е. Красников, В. А. Осянин // *Химия гетероцикл. соединений.* – 2023. – Т. 59. – С. 183–192.

5. Осипов, Д. В. Реакции β-нитрозамещенных 1*H*-бензо[*f*]хроменов и бензофуранов с нуклеофилами / Д. В. Осипов, А. А. Артеменко, К. С. Корженко, Д. А. Ращепкина, О. П. Демидов, В. А. Осянин // *Журн. орг. химии.* – 2023. – Т. 59. – С. 382–399.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Показано, что в результате взаимодействия β-нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов с анилинами образуются β-нитроенамины, в то же время реакция 3-

нитро-4*H*-хроменов с вторичными циклическими аминами приводит к образованию аддуктов Михаэля бензохромановой структуры.

Разработан новый подход к синтезу соединений, имеющих в своей структуре 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент, в основе предложенного метода лежит реакция нуклеофильного присоединения по Михаэлю 2-(1-арилэтилиден)малононитрилов к 3-нитробензофурану с последующим раскрытием фуранового цикла. Для полученного ряда 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идов, содержащих хромофорный фрагмент, **исследованы** фотофизические характеристики.

Показано, что реакция β -нитрозамещенных бензофуранов с карбонилстабилизированными илидами пиридиния и имидазолия сопровождается раскрытием фуранового цикла и образованием цвиттер-ионных продуктов, в то время как в реакции 3-нитро-4*H*-хроменов в аналогичных условиях были получены продукты формального [3+2]-циклоприсоединения.

Обнаружено, что 3-нитробензофураны и 3-нитро-4*H*-хромены выступают в роли диполярофилов в реакции с *N,N*-циклическими азометинимидами и азометинидами. Данный процесс открывает доступ к бензофуоро- и хроменоконденсированным пиразоло[1,2-*a*]пиразолам и пирролидинам. Механистические особенности описанных реакций **исследованы** методами квантовой химии.

Синтезирован ряд бензофуоро- и хроменоконденсированных пирролидинов, пиридо[2,1-*a*]изохинолинов и хинолизинов, являющихся продуктами взаимодействия β -нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов с 1,4-диполями, генерируемыми *in situ* из пиридинов, изохинолинов или хинолина и ацетилендикарбоксилатов. Диастереоселективность процесса **исследована** методами квантовой химии.

Показана возможность получения гибридных гетероциклов, содержащих линейно связанные фрагменты бензофурана и 4*H*-хромена или 1,4-дигидрохинолина, на основе взаимодействия α -[2-(диметиламино)винил]- β -нитробензофуранов с предшественниками *o*-метиленхинонов и аза-*o*-метиленхинонов. **Продемонстрировано**, что аналогичные реакции с участием α -

[2-(диметиламино)винил]- β -нитро-4*H*-хроменов приводят к представителям новой гетероциклической системы – бензо[5,6]хромено[3,2-*b*]пиррол-9(10*H*)-онам.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Разработаны новые подходы к синтезу высокофункционализированных фенолов, в том числе содержащих хромофорный 1,1-дицианопентадиенидный фрагмент, которые представляют интерес в качестве анионных красителей. **Предложен** способ оценки реакционной способности 3-нитрозамещенных бензофуранов и 4*H*-хроменов в реакциях диполярного циклоприсоединения с *N,N*-циклическими азометинимидами с помощью зарядов по Хиршфельду. **Предложены** новые методы получения поликонденсированных гетероциклических систем, структурный фрагмент которых встречается в большом числе природных и биологически активных соединений, что определяет перспективность исследования их биологической активности. Присутствие разнообразных функциональных групп в полученных продуктах (2-гидроксифенилзамещенных β -нитроенаминах, 2-арил-5-нитро-1,1-дицианопента-2,4-диен-1-идах, бензофууро- и хроменоконденсированных пиразоло[1,2-*a*]пиразолах, пиридо[2,1-*a*]изохинолинах) обуславливает их ценность как строительных блоков при получении новых гетероциклических систем.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- рентгеноструктурный анализ;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- 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 бензофууро- и хроменоконденсированным производным, а также фенолам как продуктам раскрытия фуранового или пиранового цикла. На основе α -[2-(диметиламино)винил]- β -нитрозамещенных бензофуранов и бензохроменов **получен** ряд гибридных гетероциклов, содержащих линейно связанные фрагменты бензофурана и 4*H*-хромена или 1,4-дигидрохинолина, а

также представители новой гетероциклической системы – бензо[5,6]хромено[3,2-*b*]пиррол-9(10*H*)-оны. Выявлены оптимальные условия проведения процессов, установлены методы, позволяющие успешно выделить и очистить целевые соединения.

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 , элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения 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. Автор осуществил самостоятельное изучение и анализ литературных данных, разработку плана и проведение экспериментов, а также их оптимизацию. Самостоятельно изучены фотофизические свойства полученных веществ, проведены некоторые квантово-химические расчеты. Все выводы, сделанные в работе, основаны на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в подготовке публикаций по теме диссертации, представлял результаты в форме устных и постерных докладов на конференциях.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая значение для органической химии, а именно проведен сравнительный анализ химических свойств двух структурно сходных гетероциклических систем – 3-нитробензофуранов и 3-нитро-4*H*-хроменов, содержащих общий фрагмент $[-\text{OCH}=\text{C}(\text{NO}_2)-]$ с высокополяризованной двойной

связью. 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 Ращепкиной Дарье Андреевне 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.