

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 14.06.2023 г. № 13

О присуждении Смирнову Владимиру Ольгердовичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Обращение полярности нитроалканов в реакциях их катионных производных с  $\pi$ -нуклеофилами» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 06 апреля 2023 г., протокол № 09, 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 Смирнов Владимир Ольгердович 1982 года рождения в 2004 году окончил Высший химический колледж Российской академии наук при Российском химико-технологическом Университете им Д. И. Менделеева, диплом № ВСВ 0196521, регистрационный номер 405 02 марта 2004 года. Прошел обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 02.04.2004 года по 01.07.2007 года. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), органической химии (отлично) и информатике и вычислительной технике (отлично) сданы. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории функциональных органических соединений № 8 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН Июффе Сема Лейбович

**Официальные оппоненты:**

Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией функционализированных элементоорганических соединений № 133 Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН; специальность 02.00.08 – химия элементоорганических соединений;

Аверина Елена Борисовна, доктор химических наук, профессор кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; специальность 02.00.03 – органическая химия

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в своем **положительном заключении**, подписанном Сосновских Вячеславом Яковлевичем (доктор химических наук, Зав. кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина») указала, что диссертационная работа В. О. Смирнова по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых 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), а ее автор, Смирнов Владимир Ольгердович, 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 органического синтеза азотсодержащих соединений.

**На автореферат поступил 1 положительный отзыв:** от д.х.н. Д.А. Чусова (заведующий лабораторией №103 Института элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН). Изложенные замечания по работе относятся только к наличию опечаток.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН В.В. Веселовский, член-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11 ИОХ РАН), д.х.н., профессор РАН С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), к.х.н. В.А. Виль, д.х.н., член-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений № 8 ИОХ РАН), д.х.н., доцент А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н. Д. С. Перекалин (заведующий лабораторией функционализированных элементоорганических соединений № 133 ИНЭОС РАН).

Соискатель имеет **8 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **5 статей в рецензируемых журналах** и **3 тезиса докладов на научных конференциях**.

#### **Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. Иоффе С. Л., Хорошутин Ю. А., Смирнов В. О., Михайлов А. А. Новый алгоритм обращения реакционной способности алифатических нитросоединений//Кинетика и катализ. – 2018. – том 59, № 6 – с. 671-681. DOI 10.1134/S0453881118060096

2. Smirnov V. O., Khomutova Yu. A., Tartakovsky V. A., Ioffe S. L. C–C Coupling of Acyclic Nitronates with Silyl Ketene Acetals under Silyl Triflate Catalysis: Reactivity Umpolung of Aliphatic Nitro Compounds // Eur. J. Org. Chem. – 2012. – vol. 2012, №18. – P.3374–3384 DOI: 10.1002/ejoc.201200239

3. Smirnov V. O., Sidorenkov, A. S., Khomutova Yu. A., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A. Five-Membered Cyclic Nitronates in C–C Coupling with 1-(tert-Butyldimethylsilyloxy)-1-methoxyethylene // Eur. J. Org. Chem. – 2009. – vol. 2009, №24. – P.3066-3074 DOI: 10.1002/ejoc.200900172

4. Smirnov V. O., Ioffe S. L., Tishkov A. A., Khomutova Yu. A., Nesterov I. D., Antipin M. Yu., Smit W. A., Tartakovsky V. A. New C–C Coupling Reaction of Cyclic Nitronates with Carbon Nucleophiles. Umpolung of the Conventional Reactivity of

Nitronates // J. Org. Chem. – 2004. – vol.69, №24. – P.8485–8488 DOI: 10.1021/jo048944k

5. Smirnov V. O., Tishkov A. A., Ioffe S. L., Zatonsky G. V., Strelenko Yu. A., Smit W. A. New reaction of cyclic nitronates: C,C-cross coupling with silyl enolates // Mendeleev Communications. – 2002. – vol.12, № 3. – P.117–118. DOI: 10.1070/MC2002v012n03ABEH001596

#### ПОСТАНОВИЛИ:

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**Разработаны** эффективные методы вовлечения шести- и пятичленных циклических алкилнитронатов в реакции с силилкетенацетальями и другими  $\pi$ -нуклеофилами. Для силилкетенацеталей эта реакция реализована и с ациклическими нитронатами.

**Обнаружена** возможность вовлечения в реакции с силилкетенацетальями непосредственно нитроалканов с генерацией реагирующих силилнитронатов *in situ*. Такая возможность позволяет вовлекать в реакцию нестабильные или сложные для выделения силилнитронаты.

Благодаря замедленной инверсии атома азота с двумя кислородными заместителями на циклических нитронатах **выявлены** стереохимические зависимости нуклеофильного присоединения по C=N-двойной связи.

**Показана** возможность гидрирования получаемых ациклических нитрозоацеталей в производные аминокислот. Для продуктов присоединения 1-силокси-1-метоксиэтилена (O-силилированного метилацетата) к ациклическим нитронатам **изучены** различные трансформации нитрозоацетального центра при действии протонных кислот.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

На основе изучения реакции ациклических алкил- и силилнитронатов с силилкетенацетальями **сформулирована** и реализована концепция инверсии реакционной способности нитроалканов, т. е. использования их как  $\alpha$ -электрофилов в реакциях с силилкетенацетальями.

**Получены** ранее не описанные нитрозоацетали, как ациклические, так и с N-O связью в составе цикла – производные оксазинов и изоксазолидинов.

**Установлено**, что продукты присоединения 1-силокси-1-метоксиэтилена к нитронатам, получаемым из эфиров  $\gamma$ -нитромасляной кислоты, могут быть гидрированы до производных  $\beta$ -аминоадипиновой кислоты. При этом существенно, что гидрирование можно осуществить без рацемизации стереоцентра, образующегося при реакции этих нитронатов с силилкетенацеталем.

На циклических нитронатах **показано**, что реакция 1-силокси-1-метоксиэтилена по C=N связи приводит к антиперипланарному расположению неподеленной электронной пары азота и образовавшейся C,C-связи.

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

- ЯМР-спектроскопия, в том числе двумерная ЯМР-спектроскопия;
- рентгеноструктурный анализ
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

**Разработаны** новые подходы к функционализации изоксазолин-N-оксидов и 5,6-дигидро-4Н-1,2-оксазин-N-оксидов.

**Показано**, что реакция сочетания ациклических нитронатов и силилкетенацеталей может служить методом получения эфиров неприродных  $\beta$ -аминокислот.

**Разработан** метод использования нитроалканов в образовании C,C-связи в роли, комплементарной их стандартному использованию в органическом синтезе.

**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  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$ , двумерная ЯМР-спектроскопия (COSY, NOESY, HSQC, HMBSC), рентгеноструктурный анализ и элементный 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 соискателя** состоит в выборе темы, 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, что** диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработаны новые методы вовлечения нитроалканов в реакции образования C,C-связи. Применение этих методов делает  $\alpha$ -углеродный атом нитроалканов электрофильным центром, то есть придает качество, противоположное его стандартной и широко применяемой роли в химии нитроалканов, что существенно расширяет возможности использования в органическом синтезе этого доступного и при этом востребованного класса 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 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, и диссертационный совет принял решение присудить Смирнову Владимиру Ольгердовичу 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 16 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета  
Директор ИОХ РАН



М.П. Егоров

Ученый секретарь  
диссертационного совета, д.х.н.

Г.А. Газиева

14 июня 2023 г.