

**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 17.12.2025 г. № 64

О присуждении Соколовой Алене Дмитриевне (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, свойства и уникальная реакционная способность электронодефицитных циклогептатриенидов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 15 октября 2025 г., протокол № 51 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 Соколова Алена Дмитриевна 1994 года рождения, в 2021 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», номер диплома 107718 1137120, регистрационный номер 31, дата выдачи 05 февраля 2021 г.

В период подготовки диссертации обучалась в очной аспирантуре ФГБУН ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского по направлению подготовки 1.4.3. Органическая химия с 20.09.2021 по 20.09.2025, справка об обучении №16

выдана 29 сентября 2025 г. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (хорошо), английскому языку (отлично) и органической химии (хорошо) сданы. В настоящее время работает младшим научным сотрудником 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 Белый Александр Юрьевич.

Официальные оппоненты:

Травень Валерий Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Котовщиков Юрий Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Перекалиным Дмитрием Сергеевичем (д.х.н., г.н.с., заведующий Лабораторией металлоорганических соединений) указала, что диссертационная работа Соколовой А.Д. по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Соколова Алена Дмитриевна, 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 органического синтеза и химии полинепредельных циклических соединений.

На автореферат поступило четыре положительных отзыва: от д.х.н. Белоглазкиной Елены Кимовны (профессор кафедры органической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), от к.х.н. Осипова Дмитрия Владимировича (доцент кафедры «Газопереработка, водородные и специальные технологии» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»), от д.х.н., профессора Докичева Владимира Анатольевича (ФГБНУ Уфимский институт химии УФИХ УФИЦ РАН) и от к.х.н. Коноплева Виталия Евгеньевича (доцент кафедры материаловедения и технологии машиностроения ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева»)

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, также имеются вопросы по селективности представленных в работе превращений. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН Вацадзе Сергей Зурабович (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н., чл.-корр. РАН Громов Сергей Пантелеймонович (руководитель Центра фотохимии РАН), д.х.н. Семенов Виктор Владимирович (заведующий лабораторией медицинской химии № 17 ИОХ РАН), д.х.н. Ширинян Валерик Зармикович (в.н.с. лаборатории гетероциклических соединений № 3 им. академика А.Е. Чичибабина ИОХ РАН), д.х.н., проф. Веселовский Владимир

Всеволодович (г.н.с. лаборатории тонкого органического синтеза № 11 им. И.Н. Назарова ИОХ РАН), д.х.н. Крылов Вадим Борисович (заведующий лабораторией синтетических гликовакцин № 41 ИОХ РАН), д.х.н., профессор Сухоруков Алексей Юрьевич (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н. Газиева Галина Анатольевна (в.н.с. лаборатории азотсодержащих соединений № 19 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **8 опубликованных статей** по теме диссертации в журналах, рекомендованных ВАК, **10 тезисов** на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Salikov R.F. Möbius-Aromaticity and Antiaromaticity Driven Nucleophilic Substitution Reactions in Cycloheptatrienide Zwitterions with a Twisted Cycloheptatetraene Intermediate / R.F. Salikov, A.D. Sokolova, D.N. Platonov, A.Yu. Belyy, M.D. Khitrov, Y.V. Tomilov // Asian J Org Chem. – 2025 – Т. 14, № 5 – С. e202500119.
2. Belyy A.Y. Electrophilic hexa(methoxycarbonyl)cycloheptatrienyl anion in the synthesis of electron-deficient 5-hydroxyisoquinolones / A.Y. Belyy, A.D. Sokolova, R.F. Salikov, V.V. Litvinenko, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Mendeleev Communications. – 2025 – Т. 35, № 2 – С. 162–164.
3. Belyy A.Y. Significant impact of 3-positioned substituent on the fluorescent properties of 5-hydroxyisoquinolones / A.Y. Belyy, A.D. Sokolova, R.F. Salikov, K.P. Trainov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Mendeleev Communications. – 2025 – Т. 35, № 2 – С. 179–182.
4. Sokolova A.D. The Antiaromatic Nucleophilic Substitution Reaction (S_N AAr) in Cycloheptatrienyl-Anion Containing Zwitterions with a Möbius-Aromatic Intermediate / A.D. Sokolova, D.N. Platonov, A.Yu. Belyy, R.F. Salikov, K.S. Erokhin, Y.V. Tomilov // Org. Lett. – 2024 – Т. 26, № 28 – С. 5877–5882.

5. Salikov R.F. Antiaromaticity of Cycloheptatrienyl Anions: Structure, Acidity, and Magnetic Properties / R.F. Salikov, A.Y. Belyy, M.K. Ilyushchenko, D.N. Platonov, A.D. Sokolova, Y.V. Tomilov // Chemistry A European J. – 2024 – Т. 30, № 41 – С. e202401041.
6. Sokolova A.D. Cyclopentadienone and Pyrone Derivatives as Precursors of Electron-Deficient Cycloheptatrienes: Quantum Chemical Investigation and Synthesis / A.D. Sokolova, A.Yu. Belyy, R.F. Salikov, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // Synthesis. – 2024 – Т. 56, № 16 – С. 2581–2587.
7. Белый А.Ю. Исследование реакций СН-кислот с генерируемым in situ N-[1,2-бис(метоксикарбонил)винил]пиридинием в синтезе 1,2,3,4,5,6,7-гепта(метоксикарбонил)циклогептатриена / А.Ю. Белый, А.Д. Соколова, Р.Ф. Саликов, Д.Н. Платонов, Ю.В. Томилов // Изв. АН, сер. хим. – 2024. Т. 73, № 5. – С. 1455–1459.
8. Ilyushchenko M.K. Cascade Vinylation/ 8π -Electrocyclization and Cu(II)-Catalyzed Dehydrogenation toward Highly Stable Formally Antiaromatic Cycloheptatrienyl Anions / M.K. Ilyushchenko, R.F. Salikov, A.D. Sokolova, V.V. Litvinenko, A.Yu. Belyy, D.N. Platonov, Y.V. Tomilov // J. Org. Chem. – 2023 – Т. 88, № 9 – С. 5661–5670.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Предложен новый метод синтеза полизамещенных электронодефицитных циклогептатриенов на основе каскадной сборки $C_3+C_2+C_2$ (конденсация/циклизация), исходя из триметилаконитата или диметилглутаконата и двух эквивалентов диброммалеата, позволившая расширить класс электронодефицитных циклогептатриенов и их стабильных циклогептатриенид-анионов.

Реализован синтез гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена – ближайшего аналога ранее единственно известного высоко

электронодефицитного циклогептатриена, содержащего семь метоксикарбонильных групп в цикле (ГМЦГ).

Установлено, что калиевая соль впервые полученного гекса(метоксикарбонил)циклогептатриена также является стабильной и по аналогии с ГМЦГ вступает как в реакции с электрофилами (алкилирование и образование каркасных структур), так и в реакции с нуклеофилами (аминами и азидами).

Разработан метод синтеза принципиально нового подкласса электронодефицитных циклогептатриенов цвиттер-ионного строения – гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенилидов пиридиния и азолия, pK_a которых находится на уровне HCl в DMSO.

Установлено, что введение электроноакцепторных заместителей в циклогептатриенид-анионы снижает степень их антиароматичности, при этом большое влияние оказывает стерическая нагруженность. Увеличение количества электроноакцепторных заместителей также ожидаемо увеличивает значения pK_a .

Предложен новый тип реакций циклогептатриенилидов пиридиния с *N*-, *O*- и *S*-нуклеофилами – нуклеофильное антиароматическое замещение (SNAAr). На основе обнаруженных превращений синтезирован широкий ряд гетерозамещенных гекса(метоксикарбонил)циклогептатриенов, а также пента(метоксикарбонил)-2-тиокарбамоил-3-оксоизоиндолинонов.

Показано, что полученные пента(метоксикарбонил)-2-тиокарбамоил-3-оксоизоиндолиноны обладают фунгицидной активностью.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито комплексное направление, охватывающее строение, свойства и реакционную способность высокозамещенных тропилид-анионов. Изучено влияние структуры и характера замещенности на степень антиароматичности тропилид-анионов. Показана корреляция антиароматичности тропилидов с их реакционной способностью и pK_a их сопряженных кислот. Обнаружен и изучен новый класс органических реакций – нуклеофильное

антиароматическое замещение (SNAAr) в ряду циклогептатриенилидов. Показано, что данная реакция протекает через образование Мёбиус-ароматического интермедиата – гекса(метоксикарбонил)циклогептатетраена.

Реализованы новые подходы к синтезу высокозамещённых электронодефицитных циклогептатриенов, в частности, новый тандемный подход – C3+C2+C2/циклизация. Кроме того, реализован принципиально новый путь синтеза электронодефицитных циклогептатриенов через реакцию нуклеофильного антиароматического замещения в циклогептатропенилидах.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- традиционные экспериментальные методики органической химии;
- рентгеноструктурный анализ;
- квантовохимические расчеты.

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

Разработан подход к синтезу тетраметил-5-гидроксидигидроизохинолинтетракарбоксилатов, обладающих флуоресцентной активностью, а также подход к синтезу ряда производных пента(метоксикарбонил)-2-тиокарбамоил-3-оксоизоиндолинонов, недоступных ранее и обладающих фунгицидной активностью.

Показано, что некоторые из полученных тиокарбамоил-3-оксоизоиндолинонов по фунгицидной активности превосходят коммерчески доступный триадимефон, использовавшийся в качестве стандарта.

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 , ^{31}P , 2D-корреляционная спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных 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 в области химии карбо- и гетероциклических соединений, а также базируется на квантовохимических расчетах.

Личный вклад соискателя состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме научного исследования, планировании и осуществлении всей синтетической части исследования, выделении и очистке всех полученных в ходе исследования соединений, интерпретации полученных спектральных данных. 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 развиты новые подходы к синтезу высокозамещенных электронодефицитных циклогептатриенов, а также исследована их реакционная способность. Впервые синтезирован гекса-(метоксикарбонил)циклогептатриенилид пиридиния, при изучении которого обнаружен новый класс органических реакций – нуклеофильное антиароматическое замещение (SNAr). Среди продуктов превращений исследуемых соединений наибольшее практическое значение могут иметь производные 5-гидроксиизохинолонов – перспективных флуоресцентных красителей, и пента(метоксикарбонил)-2-тиокарбамоил-3-оксоизоиндолинонов, обладающих фунгицидной активностью.

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 Соколовой Алене Дмитриевне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 15 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 21, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
Научный руководитель ИОХ РАН,
Академик РАН



М.П. Егоров

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.



Г.А. Газиева

Подписи М.П. Егорова и Г.А. Газиевой заверяю
врио Ученого секретаря, к.х.н.



В.Г. Мелехина

17 декабря 2025 г.

