

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.428.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Министерства науки и высшего образования РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 19 июня 2023 г. № 13

О присуждении Игнатишиной Марии Геннадиевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Стереодивергентный синтез непердельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 19 апреля 2023 г., протокол №9 диссертационным советом 24.2.428.01 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» Минобрнауки России (450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; приказ №105/нк от 11.04.2012 г.).

Соискатель Игнатишина Мария Геннадиевна 1995 года рождения.

В 2018 г. окончила магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по направлению подготовки 19.04.01 «Биотехнология».

В 2022 г. окончила очную аспирантуру при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по направлению подготовки 04.06.01. – Химические науки.

Работает преподавателем на кафедре биохимии и технологии микробиологических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре биохимии и технологии микробиологических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Зорин Владимир Викторович, заведующий лабораторией биохимии и технологии микробиологических производств Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Официальные оппоненты:

Дьяконов Владимир Анатольевич, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» Российской академии наук, ведущий научный сотрудник, руководитель Группы 25 «Лаборатория металлоорганического синтеза и катализа»;

Махмудиярова Наталия Наильевна, доктор химических наук, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероатомных соединений №11

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа, в своем положительном отзыве, подписанном Тухватшиным Вадимом Салаватовичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры органической и биоорганической химии, Талиповым Рифкатом Фаатовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой органической и биоорганической химии, указала, что автор диссертационной работы Игнатишина Мария Геннадиевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Соискатель имеет 17 научных работ общим объемом 2,5 печатных листов (авторский вклад 1 п.л.), все по теме диссертации, из них 11 статей общим объемом 1,69 печатных листов (доля автора – 0,6 п.л.), опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus; 1 патент на изобретение общим объемом 0,25 печатных листов; 5 работ опубликовано в материалах международных и всероссийских конференций общим объемом 0,56 печатных листов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. Solvent-controlled retention or inversion of configuration in the Suzuki reaction of 2-bromo-1,3-dienes: Stereodivergent synthesis of trisubstituted conjugated alkenes // Tetrahedron – 2022.– Т.126.– 133011.
2. Shakhmaev R.N., Ignatishina M.G., Zorin V.V. Stereodivergent synthesis of 2-alkynyl buta-1,3-dienes using Sonogashira coupling with controllable retention or inversion of olefin geometry // Tetrahedron Lett.– 2020.– Т.61, №10.– 151565.

3. Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Ignatishina M.G., Yunusova E.Y., Zorin V.V. Synthesis of Ethyl (2*E*)-5-Phenylpent-2-en-4-ynoate // Russian Journal of Organic Chemistry.– 2019.– Т.55, №6.– С.976-979.
4. Игнатишина М.Г., Хлебникова П.С., Закариева Г.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Синтез этил (2*E*)-5-(4-нитрофенил)пент-2-ен-4-иноата // Башкирский химический журнал.– 2021.– Т.28, №1.– С.5-7.
5. Игнатишина М.Г., Климова В.О., Закариева Г.Р., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Стереоселективный синтез (2*E*)-2-бензилиден-5-гидрокси-5-метилгекс-3-иналя // Башкирский химический журнал.– 2022.– Т.29, №2.– С.26-28.
6. Игнатишина М.Г., Климова В.О., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В. Pd-катализируемое алкенилирование и алкинилирование (*Z*)-2-иод-3-фенилпроп-2-енала // Башкирский химический журнал.– 2022.– Т.29, №1.– С.21-24.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы с замечаниями из следующих организаций:

1. ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН», подписан д.х.н., профессором, заведующим лабораторией биорегуляторов насекомых, главным научным сотрудником Ишмуратовым Г. Ю. (Без замечаний);

2. Пермский государственный национальный исследовательский университет, подписан кандидатом химических наук, старшим преподавателем кафедры органической химии Кобелевым А.И. (1. В диссертационной работе не представлены данные испытаний полученных непредельных соединений на биологическую активность, которые повысили бы ценность научного исследования. 2. В работе не были представлены реакции кросс-сочетания с 2-иод-1,3-диеном, который, тем не менее, был синтезирован в главе 2);

3. ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН», подписан кандидатом химических наук, доцентом, старшим научным сотрудником лаборатории органических функциональных материалов Сахаутдиновым И.М. (1. Есть небольшая неточность на стр.9 в тексте, указано, что в стандартных условиях реакции Виттига ($n\text{-BiLi}$, ТГФ), а в схеме 8 указан фосфоран, $n\text{-BiLi}$ и CH_2Cl_2);

4. ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», подписан кандидатом химических наук, доцентом кафедры органической химии Егоровым Д.М. (1. В схемах реакций встречаются некоторые несущественные описки, отсутствуют данные по выходу продуктов и не указаны температуры проведения реакций);

5. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», подписан доктором

химических наук, доцентом, ординарным профессором центра химической инженерии Университета ИТМО Зуевым В.В. (Без замечаний);

6. ФГБУН «Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центр РАН», подписан д.х.н., профессором, заведующим лабораторией синтеза низкомолекулярных биорегуляторов Мифтаховым М.С. и к.х.н., старшим научным сотрудником лаборатории синтеза низкомолекулярных биорегуляторов Торосян С.А. (Без замечаний);

7. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», подписан д.х.н, профессором кафедры физической химии и химической экологии химического факультета Мустафиним А.Г. и к.х.н., доцентом кафедры физической химии и химической экологии Корниловым Д.А. (1. Отсутствует расшифровка аббревиатур растворителей (например, стр. 9 – ТГФ, стр. 11 – ДМА, ДМФА, стр.14 – ДМСО). 2. Отсутствует системность в названиях растворителей, например, на стр. 11 некоторые растворители представлены в виде формул, а другие в виде аббревиатур; на стр. 14 названия некоторых растворителей представлены в полном виде на русском языке, некоторые – в виде русскоязычных аббревиатур, ряд – в виде англоязычных. 3. Не представлены значения диэлектрической проницаемости растворителей на рис. 3 можно только примерно оценить значения ϵ . Желательно значения ϵ для ацетонитрила и диглима тоже привести к 80 °С, описав зависимость диэлектрической проницаемости от температуры уравнением с наивысшим коэффициентом корреляции и путем экстраполяции найти значения ϵ при температуре 80 °С. 4. На рис. 3 (стр.20) представлен коэффициент корреляции, однако отсутствует само уравнение зависимости диастереоселективности от диэлектрической проницаемости. 5. Чем вызван выход на плато зависимости диастереоселективности от содержания ДМА при достижении 60% ДМА в смеси (рис. 4, стр. 21)?).

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что они являются компетентными в данной отрасли науки учеными, имеющими публикации в сфере исследований соискателя, ведущая организация широко известна своими достижениями в области органической химии. Дьяконов Владимир Анатольевич, д.х.н., является авторитетным исследователем, публикации которого в области тонкого органического синтеза, металлокомплексного катализа и химии металлорганических соединений входят в международные базы данных Scopus и WoS и согласуются с проблематикой диссертационной работы Игнатишиной М.Г., что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы.

Махмудиярова Наталия Наильевна, д.х.н., является авторитетным исследователем и признанным специалистом в области селективного синтеза перспективных для

практического применения новых N,O-, S,N-, O,P-, O,S-, O,Si- и N,S,Al-содержащих гетероциклов с участием катализаторов на основе лантанидных и переходных металлов, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Игнатишиной М.Г.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области стереонаправленного синтеза кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений и разработки высокоселективных катализаторов, обладает необходимым научным и кадровым потенциалом, значимыми публикациями в сфере исследований соискателя, что подтверждает компетенцию ведущей организации в данной отрасли наук и способность определить научную и практическую ценность диссертационного исследования Игнатишиной М.Г.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые методы стереодивергентного синтеза непредельных соединений на основе Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами;

предложены оригинальные, нетрадиционные подходы в реакциях кросс-сочетания с участием винилгалогенидов как с сохранением, так и с инверсией конфигурации исходных 2-бром-1,3-диенов в стереоселективном синтезе непредельных соединений;

доказаны преимущества использования новых методов для стереоселективного (в том числе стереодивергентного) получения 2-алкинил-бута-1,3-диенов и сопряженных тризамещенных алкенов;

введены новые методики синтеза енинов, диенов и полиенов и установлены структуры синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов анализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны физико-химические закономерности, позволяющие интерпретировать некоторые аспекты механизма протекания инверсии в реакциях кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных базовых методов физико-химического исследования, позволяющих идентифицировать структуру синтезируемых соединений: одномерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и элементный анализ;

изложены некоторые аспекты механизма инверсии в реакциях Соногашира и Сузуки;

раскрыты особенности протекания кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с бороновыми кислотами в зависимости от полярности используемого растворителя;

изучена зависимость диастереоселективности от диэлектрической проницаемости растворителя в реакциях кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с бороновыми кислотами;

проведена оптимизация стереодивергентных методов синтеза непредельных соединений.

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

разработан эффективный метод получения (2*E*)-5-фенилпент-2-ен-4-иноата – ключевого предшественника в синтезе агониста PPAR-рецепторов противодиабетического действия и антагониста аденозиновых рецепторов A1;

созданы эффективные стереонаправленные подходы к синтезу непредельных соединений, ключевых структурных блоков π -сопряженных полимеров, хромофоров, дендраленов, а также синтетически важных диеновых компонентов в реакции Дильса-Альдера;

определены перспективы практического получения обоих диастереомеров 2-алкинил-бута-1,3-диенов и сопряженных тризамещенных алкенов, исходя только из одного диастереомера исходных винилгалогенидов;

представлены способы управления стереохимическим результатом реакций кросс-сочетания (сохранение или инверсия конфигурации) с участием 2-бром-1,3-диенов;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ структура и чистота синтезированных соединений подтверждена данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и двумерными методами корреляционной ЯМР-спектроскопии;

теория построена на воспроизводимых экспериментальных результатах и согласуется с опубликованными экспериментальными данными в области органического синтеза и металлокомплексного катализа;

идея базируется на анализе практики и обобщении передового опыта отечественных и иностранных исследователей в области Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, проведено сравнение литературных данных, полученных ранее по разрабатываемой тематике.

Личный вклад соискателя состоит в:

непосредственном участии соискателя в проведении анализа литературных данных с использованием современных баз данных; разработке и постановке экспериментальных

исследований; выделении, очистке и подготовке соединений для проведения физико-химических методов анализа; обсуждении результатов и формулировке выводов; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация «Стереодивергентный синтез непредельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является квалификационной научной работой. Решаемые в диссертационной работе задачи являются предметом исследования органической химии и охватывают вопросы, включенные в паспорт специальности ВАК РФ 1.4.3. «Органическая химия» (химические науки): п.1 «выделение и очистка новых соединений», п.2 «открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования», п.10 «исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений».

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. В диссертации не используется заимствованный материал без ссылки на автора и источник заимствования.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний. На заседании 19 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение *за решение научной задачи в области разработки стереодивергентных методов получения ценных непредельных соединений с использованием реакций Pd-катализируемого кросс-сочетания 2-бром-1,3-диенов с алкинами и бороновыми кислотами, имеющей существенное значение для развития органической химии*, присудить Игнатишиной М.Г. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования с использованием информационно-коммуникационных технологий диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 22, против – нет.

Председатель диссертационного совета

Мастобаев Борис Николаевич

Ученый секретарь диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

19 июня 2023 г.

