

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 25 мая 2023 г. № 10

О присуждении Сокову Сергею Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, свойства и реакции присоединения новых ениновых акцепторов Михаэля» по специальности 1.4.3. «Органическая химия» принята к защите 24 марта 2023 г., протокол №4 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 Соков Сергей Александрович 30 января 1995 года рождения.

В 2016 г. окончил магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология».

С 2019 г. обучается в очной аспирантуре при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по специальности 02.00.03 (1.4.3.) – «Органическая химия».

Работает младшим научным сотрудником молодежной лаборатории «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики» на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Диссертация выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Голованов Александр Александрович, профессор кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет», по совместительству работает главным научным сотрудником молодежной лаборатории «Нефтехимические

реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики» на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Официальные оппоненты:

Шмидт Елена Юрьевна, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, главный научный сотрудник лаборатории неперелых гетероатомных соединений;

Ахмадиев Наиль Салаватович, кандидат химических наук, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ- кандидатов для фарминдустрии

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара, в своем положительном отзыве, подписанном Пурыгиным Петром Петровичем, доктором химических наук, профессором, руководителем научного направления «Органическая, биоорганическая и медицинская химия», профессором кафедры неорганической химии, указала, что автор диссертационной работы Соков Сергей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия».

Соискатель имеет 19 научных работ, все по теме диссертации, общим объемом 4.9 печатных листов (авторский вклад 1.0 п.л.), из них 6 статей общим объемом 3.6 печатных листов (доля автора – 0.6 печатных листов), опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией и индексируемых в международной базе данных Web of Science и Scopus; 13 работ опубликовано в материалах международных и всероссийских конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Соков С.А., Вологжанина А.В., Злотский С.С., Голованов А.А. Новый синтез ениновых дикарбоновых кислот // Доклады РАН. Химия, науки о материалах.– 2022.– Т. 504, №10.– С.24-28.
2. Итахунов Р.Н., Гусев Д.М., Грабовский С.А., Вологжанина А.В., Гордон К.В., Соков С.А., Один И.С., Голованов А.А. Cyclization of arylhydrazones of cross-conjugated

enynones: synthesis of luminescent styryl-1H-pyrazoles and propenyl-1H-pyrazoles // *Org. Biomol. Chem.* – 2022. – Т. 20, №44. – С. 8693-8713.

3. Соков С.А., Один И.С., Злотский С.С., Денисова А.Г., Голованов А.А. Реакции активированных енинов с диазометаном // *ЖОрХ.* – 2021. – Т. 57, №10. – С. 1371-1381.
4. Соков С.А., Один И.С., Злотский С.С., Голованов А.А. Трехкомпонентная реакция диметилмалоната, α -ацетиленовых альдегидов и аминов: синтез пушпульных бута-1,3-диенов // *ЖОрХ.* – 2020. – Т. 56, №10. – С. 1590-1597.
5. Соков С.А., Один И.С., Гусев Д.М., Кунавин Ю.А., Вологжанина А.В., Воронова Е.Д., Голованов А.А. Ениновые производные кислоты Мельдрума: синтез и реакции Михаэля с аминами и тиолами // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2020. – №2. – С.305-312.
6. Голованов А.А., Даньков С.А., Соков С.А., Мельников П.А., Уколов А.И., Воронова Е.Д., Вологжанина А.В., Бунев А.С. // *ХГС.* – 2019. – Т. 55, №1. – С. 93-96.

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

1. ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», подписан д.х.н., профессором кафедры физической органической химии Института химии Боярским В.П. (1. В работе взаимодействие енинового и циклопропанового производных кислоты Мельдрума и азида калия проводили в жестких условиях реакции Хьюзгена (кипячение в ДМФА). Можно ли для получения триазолов из ениновых и циклопропановых производных кислоты Мельдрума и азидов использовать гораздо более мягкую и селективную реакцию «клик-химии» (CuAAC)? Делались ли такие попытки?);
2. ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», подписан к.т.н., доцентом кафедры физической химии им. Сыркина Я.К. Каримовым О.Х. (1. В качестве замечания можно отметить, что представлен только один пример синтеза фуранонового цикла из соответствующего ацетиленового альдегида, при этом достоверного объяснения, почему реакция протекает именно с образованием гетероцикла, а не пиридинового бетаина, не представлено.);
3. ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, подписан д.х.н., заведующим кафедрой органической химии Климочкиным Ю.Н. (Без замечаний);
4. Обособленное структурное подразделение ФГБУН Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН), подписан д.х.н., доцентом, заместителем заведующего лабораторией биорегуляторов насекомых Яковлевой М.П. (1. В качестве рекомендаций можно предложить диссертанту более подробно изучить механизм образования столь необычного тетрагидро-2Н-пирана – представленный в работе механизм требует дополнительного экспериментального подтверждения);

5. ФГБОУ ВО «Уфимский Университет Науки и Технологий», подписан д.х.н., профессором кафедры органической и биоорганической химии Латыповой Э.Р. (1. В качестве замечания можно отметить отсутствие подробных сведений о проведении исследования цитотоксического эффекта и обоснования выбора представленных клеточных линий.);
6. ООО «НИПИ НГ Петон», подписан к.х.н., ведущим специалистом отдела сопровождения проектов Департамента технологии и науки Колбиным А.М. (1. Автор описывает реакцию фенилпропаргилового альдегида с диэфирами малоновой кислоты в присутствии катализаторов (Схема 6 на стр. 11). При этом в тексте в качестве катализатора приводится только Et_3N без указания его количества и других условий реакций (температуры, времени) и выхода продуктов реакции. 2. Не приведены методы выделения и способы очистки синтезированных соединений. 3. При обсуждении влияния температуры на результат реакции енинов 20 с аминами 24а-е (стр. 17, схема 16) не указан диапазон изучаемых температур.);
7. Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, подписан д.х.н., директором института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, профессором Васильевым А.В. (1. По автореферату диссертации можно сделать замечание, касающееся установлению структуры некоторых веществ. Например, на основании каких данных установлена E-,Z-конфигурация связей $\text{C}=\text{C}$ в соединениях 6,11,18,25,27,28,30, а также строение триазола 35 – на каком атоме азота находится водород?).

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. Шмидт Елена Юрьевна, д.х.н., является авторитетным исследователем, публикаций которой в области химии ненасыщенных соединений, в частности реакций на основе ацетилена и его производных, реакций гетероциклизации на основе ненасыщенных соединений входят в международные базы данных Scopus и WoS и согласуются с проблематикой диссертационной работы Сокова С.А., что позволяет дать обоснованную оценку результатам представленной работы.

Ахмадиев Наиль Салаватович, к.х.н., является авторитетным исследователем в области тонкого органического синтеза, получения биологически активных гетероциклов, селективности реакций C-N -кислот, что соответствует вопросам, рассмотренным в диссертационной работе Сокова С.А.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области направленного синтеза новых биологически активных соединений, в частности в рядах азот-, кислород-, серу- и фторсодержащих гетероциклов, а также исследованиями биологической активности (антибиотической, противогрибковой, противораковой и др.), 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 Соков С.А.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показано, что реакция арилпропиналей и малоновой кислоты в присутствии 2- и 4-замещенных пиридинов протекает как трехкомпонентная конденсация с образованием нового класса пиридиновых бетаинов – 2-карбоксо-5-арил-5-(пиридин-1-иум-1-ил)пента-2,4-диеноатов, вместо ожидаемых продуктов реакции Кневенагеля;

установлено, что направление реакции ацетилацетона с фенилпропином определяется природой применяемого растворителя и конденсирующего агента: в ацетонитриле в присутствии 1,8-дiazобикало[5.4.0]ундец-7-ена вместо сопряженного енина – продукта реакции Кневенагеля – образуется производное тетрагидро-2Н-пирана;

выявлено, что электронодефицитные 1,3-енины, содержащие в положении 1 электроноакцепторные группы, реагируют с диазометаном по связи C=C в отсутствие катализатора. При этом пропаргилиденмалоновая кислота и ее эфиры образуют 2- и 1-пиразолины, а ениновое производное кислоты Мельдрума реагирует с отщеплением молекулы N₂ и образованием спироциклического циклопропана. Реакция последнего с азид-ионом приводит к образованию пропаргил-азидного производного.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано, что трехкомпонентная реакция α -ацетиленовых альдегидов, диметилмалоната и циклических аминов протекает через образование продуктов Кневенагеля (диметиловых эфиров 2-(проп-2-ин-1-илиден)малоновой кислоты) с последующим нуклеофильным присоединением циклического амина по тройной связи сопряженного енина;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс существующих базовых методов органического синтеза для получения сложных карбо- и гетероциклических производных, ацетиленовых и диеновых функциональных производных;

изложены основные закономерности фрагментации молекулярных ионов в условиях масс-спектрометрии электронной ионизации полученных в работе новых веществ;

раскрыты сущность и области применения ениновых (пропаргилиденовых) производных, содержащих несколько электроноакцепторных групп, в тонком органическом синтезе.

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

разработан новый класс полицентровых акцепторов Михаэля – ениновых производных кислоты Мельдрума, дана оценка их реакционной способности и относительной активности электрофильных центров, исследованы особенности молекулярного и кристаллического строения. Показано, что эти соединения легко присоединяют тиолы и амины по β -атому углерода тройной связи;

полученные результаты используются в работе молодежной лаборатории «Нефтехимические реагенты, масла и материалы для теплоэнергетики» УГНТУ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения исследования получены с использованием информативных физико-химических методов исследования (спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , включая двумерные гетероядерные эксперименты, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, элементный микроанализ, ТСХ, ГЖХ и ВЭЖХ). Структуры всех впервые полученных соединений, а в некоторых случаях и промежуточных интермедиатов реакций, надежно подтверждены с помощью этих методов. Основные положения работы и выводы сформулированы на основании анализа результатов исследования реакций субстратов с репрезентативным набором заместителей и функциональных групп;

теория построена на воспроизводимых результатах экспериментов и согласуется с известными работами по химии енинов; представленные в диссертации механистические суждения позволяют частично объяснить известные ранее противоречивые сведения по региоселективности нуклеофильных реакций активированных ениновых соединений;

идея базируется на анализе экспериментальных результатов и обобщений данных отечественных и иностранных исследователей;

использованы современные методы сбора и обработки научной литературы и современных средств информации.

Личный вклад соискателя состоит в:

непосредственном участии соискателя в формировании цели работы и разработке плана исследований; проведении анализа литературных данных; выполнении экспериментальных исследований, выделении, очистки и подготовки соединений для физико-химических методов анализа и биологических испытаний; обсуждении

результатов и формулировке выводов, подготовки материалов к публикации в научных журналах и тезисов докладов на конференциях по теме диссертационной работы.

Диссертация «Синтез, свойства и реакции присоединения новых ениновых акцепторов Михаэля» соответствует критериям п.9 – п.14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является квалификационной научной работой.

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.

Соискатель Соков С.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию основных теоретических моментов работы, выбора клеточных линии для МГТ-теста, предложил реалистичные механизмы представленных реакций образования фуранонового и пиранового гетероциклов.

На заседании 25 мая 2023 г. диссертационный совет принял решение *за разработку новых эффективных методов получения из промышленно и препаративно доступных исходных веществ полифункциональных производных енинов, карбо- и гетероциклических соединений и определение их биологической и химической активности* присудить Сокову С.А. 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 21 человека, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет.

Зам. председателя
диссертационного совета

Зорин Владимир Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета
25 мая 2023 г.

Удалова Елена Александровна

