

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ПДС 0200.002
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ ИМЕНИ ПАТРИСА
ЛУМУМБЫ» ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 17 декабря 2024 г., протокол № 12

О присуждении Антоновой Александре Сергеевне, гражданке России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Рутениевые катализаторы типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом» по специальности 1.4.3. Органическая химия в виде рукописи принята к защите 24 сентября 2024 года, протокол № 5, диссертационным советом ПДС 0200.002 «Химические науки» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6; приказ от 8 июля 2019 года № 454).

Соискатель Антонова Александра Сергеевна, гражданка РФ, 1999 года рождения, в 2022 году окончила с отличием магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия».

С 2022 года по настоящее время обучается в аспирантуре на кафедре органической химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы и осваивает программу научно-педагогических кадров в аспирантуре по специальности 1.4.3 «Органическая химия», соответствующему научной специальности, по которой подготовлена диссертационная работа.

В период подготовки диссертации являлась сотрудником (стажер-исследователь) кафедры органической химии РУДН, в настоящее время продолжает работать на кафедре органической химии.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет

дружбы народов» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, Зубков Федор Иванович, РФ, доцент кафедры органической химии ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»

Официальные оппоненты:

– Сухоруков Алексей Юрьевич, гражданин России, доктор химических наук (02.00.03 Органическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем (№9), ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

– Аверин Алексей Дмитриевич, гражданин России, доктор химических наук (02.00.03 Органическая химия), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

– Осипов Сергей Николаевич, гражданин России, доктор химических наук (02.00.03 Органическая химия), доктор химических наук, заведующий лабораторией экологической химии Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

дали положительные отзывы о диссертации.

В отзывах оппонентов указано, что диссертационное исследование соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п.2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного Учёным советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Антонова Александра Сергеевна, несомненно, достойна присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 5 работы, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных «Scopus» и «Web of Science». Общий объем публикаций 4.44 п.л. Авторский вклад 80 %.

Наиболее значимые публикации:

1. Kumandin P. A., Antonova A. S., Alekseeva K. A., Nikitina E. V., Novikov R. A., Vasilyev K. A., Sinelshchikova A. A., Grigoriev M. S., Polyanskii K. B., Zubkov F. I. Influence of the N→Ru Coordinate Bond Length on the Activity of New Types of Hoveyda–Grubbs Olefin Metathesis Catalysts Containing a Six-Membered Chelate Ring Possessing a Ruthenium–Nitrogen Bond // *Organometallics*. 2020. V. 39. № 24. P. 4599–

4607. (Scopus)

Предложен эффективный подход к синтезу новых типов катализаторов Ховейды–Граббса, содержащих связь N→Ru в шестичленном хелатном цикле. Области практического применения и потенциальные приложения полученных хелатов были выявлены в ходе испытаний катализаторов в различных реакциях кросс-метатезиса и метатезиса образованием цикла. Также установлено, что наиболее эффективными катализаторами в этом ряду являются комплексы, в которых атом азота включен в морфолиновые или изохинолиновые кольца. Предпринята попытка установить корреляцию между длиной связи N→Ru и химическими сдвигами ¹H и ¹³C во фрагменте Ru=CH.

2. Kumandin, P.A.; Antonova, A.S.; Novikov, R.A.; Vasilyev, K.A.; Vinokurova, M.A.; Grigoriev, M.S.; Novikov, A.P.; Polianskaia, D.K.; Polyanskii, K.B.; Zubkov, F.I. Properties and Catalytic Activity of Hoveyda–Grubbs-Type Catalysts with an S→Ru Coordination Bond in a Six-Membered Chelate Ring // *Organometallics*. 2023. Vol. 42, № 3. P. 218–234. (Scopus)

Было обнаружено, что катализаторы типа Ховейды–Граббса второго поколения, содержащие координационную связь сера–рутений в шестичленном кольце, могут быть получены с высокими выходами с использованием стандартных процедур, основанных на взаимодействии (2-винилбензил)сульфанов с Ind II. Полученные катализаторы могут существовать в двух изомерных формах. *Транс*-изомеры образуются при температурах ниже 80 °С в гептане и менее термодинамически стабильны по сравнению с *цис*-изомерами, которые возникают при нагревании *транс*-S-хелатов в 1,2-дихлорэтаноле при 110 °С. Структуры всех *цис*- и *транс*-изомеров были подтверждены методом РСА. Изучение активности катализаторов в стандартных реакциях метатезиса с образованием цикла показало, что *цис*-изомеры неактивны в отсутствие термической или УФ-активации, в то время как *транс*-изомеры демонстрируют превосходные каталитические свойства при комнатной температуре, которые превосходят свойства коммерчески доступного катализатора HG-II.

3. Antonova, A.S., Vinokurova, M.A., Kumandin, P.A., Merkulova, N.L., Sinelshchikova, A.A., Grigoriev, M.S., Novikov, R.A., Kouznetsov, V.V., Polyanskii, K.B., Zubkov, F.I. Application of New Efficient Hoveyda–Grubbs Catalysts Comprising an N→Ru Coordinate Bond in a Six-Membered Ring for the Synthesis of Natural Product-Like Cyclopenta[b]Furo[2,3-c]Pyrroles // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 22. P. 5379. (Scopus)

В работе описывается метатезис диастереомерной смеси метиловых эфиров 3-аллил-3а,6-эпоксизоиндол-7-карбоновых кислот, полученных из доступных и возобновляемых исходных на основе фурана, в присутствии катализаторов типа

Ховейды–Граббса, содержащих координационную связь N→Ru в шестичленном кольце, с образованием цикlopента[b]фуpо[2,3-с]пирролов. При этом в перегруппировку вступает только один диастереомер с *транс*-расположением 3-аллильного фрагмента относительно 3а,6-эпоксидного мостика, тогда как *цис*-изомеры полимеризуются полностью в тех же условиях. Испытанные катализаторы активны в диапазоне температур от 60 до 120 °С при концентрации 0,5 мол. % и обеспечивают лучшие выходы целевых трициклов по сравнению с коммерчески доступным катализатором Ховейды–Граббса второго поколения.

На автореферат диссертации поступило 4 положительных отзыва от:

– Дикусара Евгения Анатольевича, гражданина Республики Беларусь, кандидата химических наук (02.00.03 – «Органическая химия»), сотрудника лаборатории химии гетероциклических соединений «Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»».

– Ивановой Ольги Александровны, РФ, кандидата химических наук (02.00.03 - Органическая химия), ведущего научного сотрудника кафедры органической химии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова.

– Рулёва Александра Юрьевича, РФ, доктора химических наук (1.4.3 Органическая химия), ведущего научного сотрудника Федерального бюджетного учреждения науки, Федерального исследовательского центра «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук».

– Ивановой Людмилы Вячеславовны, РФ, доктора химических наук (1.4.12 Нефтехимия), профессора, профессора кафедры органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией, наличием научных трудов и публикаций, соответствующих теме оппонируемой диссертации.

Основные публикации Сухорукова А.Ю. по тематике диссертационного исследования:

1. R. S. Malykhin, S. A. Aksenova, A. Yu. Sukhorukov, “An Intramolecular Nitroso-Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reaction to Access Fused Pyrrolidine Scaffold”, *Org. Lett.*, 2024, 26, 450-455.

2. V. K. Lesnikov, I. S. Golovanov, Y. V. Nelyubina, S. A. Aksenova, A. Yu. Sukhorukov, “Crown-hydroxylamines are pH-dependent chelating N,O-ligands with a potential for aerobic oxidation catalysis” *Nature Commun.*, 2023, 14, 7673.

3. E. V. Pospelov, A. V. Zhironov, B. Kamidolla, A. Yu. Sukhorukov, “Reductive Denitrogenation of Six-membered Cyclic Nitronates to Densely Substituted

Dihydrofurans with Raney® Nickel/AcOH System”, *Adv. Synth. Catal.*, 2023, 365, 2850-2857.

4. R. S. Malykhin, Y. D. Boyko, Y. V. Nelyubina, S. L. Ioffe, A. Yu. Sukhorukov, “Interrupted Nef Reaction of Cyclic Nitronates: Diastereoselective Access to Densely Substituted α -Chloronitroso Compounds” *J. Org. Chem.*, 2022, 87, 16617-16631.

5. Avagyan, N.A.; Lemport, P.S.; Roznyatovsky, V.A.; Averin, A.D.; Yakushev, A.A.; Lyssenko, K.A.; Perfilyev, P.D.; Isakovskaya, K.L.; Aksenova, S.A.; Nelyubina, Y.V.; et al. First 4,7-Oxygenated 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Tautomerism and Complexation with REE Nitrates. *Dalton Trans.* 2024, 53, 3052–3064, doi:10.1039/D3DT03643J.

Основные публикации Аверина А.Д. по тематике диссертационного исследования:

1. Kurashov, I.A.; Kharlamova, A.D.; Abel, A.S.; Averin, A.D.; Beletskaya, I.P. Polyoxa- and Polyazamacrocycles Incorporating 6,7-Diaminoquinoxaline Moiety: Synthesis and Application as Tunable Optical pH-Indicators in Aqueous Solution. *Molecules* 2023, 28, 512, doi:10.3390/molecules28020512.

2. Averin, A.D.; Uglov, A.N.; Zubrienko, G.A.; Abel, A.S.; Buryak, A.K.; Beletskaya, I.P. 2,7-Dibromonaphthalene and 4,4'-Dibromobiphenyl in the Synthesis of Oxadiazine N, N, N', N'-Tetraaryl Derivatives and Studies of Formation of Bismacrocyclic Compounds from Them. *Russ Chem Bull* 2021, 70, 2164–2179, doi:10.1007/s11172-021-3328-7.

3. Kuliukhina, D.S.; Chernichenko, N.M.; Averin, A.D.; Abel, A.S.; Maloshitskaya, O.A.; Beletskaya, I.P. Macrocyclic Compounds Comprising Tris(3-Aminopropyl)Amine Units and Fluorophore Moieties: Synthesis and Spectroscopic Studies in the Presence of Metal Salts. *Chemosensors* 2023, 11, 186, doi:10.3390/chemosensors11030186.

4. Ionova, V.; Abel, A.; Averin, A.; Beletskaya, I. Heterobinuclear Metallocomplexes as Photocatalysts in Organic Synthesis. *Catalysts* 2023, 13, 768, doi:10.3390/catal13040768.

5. Avagyan, N.A.; Lemport, P.S.; Roznyatovsky, V.A.; Averin, A.D.; Yakushev, A.A.; Lyssenko, K.A.; Perfilyev, P.D.; Isakovskaya, K.L.; Aksenova, S.A.; Nelyubina, Y.V.; et al. First 4,7-Oxygenated 1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Tautomerism and Complexation with REE Nitrates. *Dalton Trans.* 2024, 53, 3052–3064, doi:10.1039/D3DT03643J.

Основные публикации Осипова С.Н. по тематике диссертационного исследования:

1. Vorobyeva D.V., Philippova A.N., Griбанov P.S., Nefedov S.E., Novikov V.V., Osipov S.N., Ruthenium-catalyzed dimerization of CF₃-containing functional allenes, *J. Organometallic Chem.* 2021, 951, 121998.

2. Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Petropavlovskikh D.A., Bruneau C., Osipov S.N., Fluorine-containing ruthenium-based olefin metathesis catalysts, *Russ. Chem. Rev.* 2021, 90(4), 419.

3. Akmalov T.R., Masoud S.M., Vorobyeva D.V., Dolgushin F.M., Nefedov S.E., Osipov S.N., Monothiolate ruthenium alkylidene complexes with tricyclic fluorinated N-heterocyclic carbene ligands, *Mendeleev Commun.*, 2019, 38.

4. Morontsev A.A., Gringolts M.L., Filatova M.P., Peregudov A.S., Akmalov T.R., Masoud S.M., Osipov S.N., Denisova Yu.I., Kudryavtsev Y.V., Ruthenium-Carbene Complexes in the Synthesis of polybutadiene and its cross-metathesis with polynorbornene, *Polymer Science, Series C*, 2019, 61(1), 65.

5. Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Buyanovskaya A.G., Osipov S.N., Synthesis of CF₃-substituted isoindolones via rhodium(III)-catalyzed carbenoid C-H functionalization of aryl hydroxamates, *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 34.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– Установлено, что шестичленные комплексы рутения, содержащие координационную связь O→Ru, не стабильны и не могут быть получены за исключением O-метилзамещённого производного.

– Разработана препаративная методика синтеза 2-винилбензилсульфидов и соответствующих серосодержащих хелатов рутения на их основе. Найдены условия для стереоселективного синтеза индивидуальных цис и транс-изомеров комплексов типа Ховейды-Граббса, содержащих координационную связь S→Ru в шестичленном хелатном цикле. Изучен процесс их транс/цис-изомеризации.

– Предложен простой метод получения 2-винилбензилселенидов и соответствующих селеносодержащих металлокомплексов рутения на их основе. Показано, что они образуются в виде цис-изомера по расположению атомов хлора относительно центрального атома металла.

– Разработаны эффективные пути построения 2-винилбензиламинов. На их основе получена большая серия комплексов типа Ховейды-Граббса, содержащих координационную связь N→Ru в шестичленном хелатном цикле. Доказано их транс-строение.

– Полученные комплексы типа Ховейды-Граббса исследованы в качестве катализаторов в реакциях метатезиса алкенов и алкинов. Выявлены зависимости между строением бензилиденового лиганда комплекса и его каталитической активностью.

– С использованием оригинальных рутениевых катализаторов, исходя из доступных исходных соединений, был предложен простой метод построения системы циклопента[b]фуоро[2,3-с]пиррола.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: предложены эффективные методики синтеза прекурсоров бензилиденовых лигандов – 2-замещённых стирилов. На основе последних разработаны препаративные пути получения комплексов, содержащие шестичленный цикл и различные координирующие рутений гетероатомы (кислород, сера, селен, азот). Продемонстрировано, что эти комплексы являются эффективными катализаторами реакции метатезиса олефинов и, в ряде случаев, превосходят по своей активности и стабильности коммерчески доступные рутениевые комплексы Ховейды-Граббса. Получены и запатентованы ранее неописанные селеносодержащие комплексы рутения – эффективные катализаторы реакции метатезиса алкенов. Практическая ценность полученных производных рутения была показана в ходе синтеза ряда труднодоступных азагетероциклов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность результатов диссертации, обоснованность её основных положений подтверждаются публикацией материалов в рецензируемых международных изданиях, включённых в БД WoS и Scopus. Строение полученных соединений подтверждено совокупностью спектральных и физико-химических данных (ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ).

Личный вклад соискателя состоит в выполнении описанных в работе синтезов, интерпретации результатов спектральных методов исследования. Также вклад автора состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме диссертации, составлении литературного обзора. Соискатель лично осуществлял апробацию полученных результатов на конференциях. Диссертант принимал непосредственное участие в подготовке полученных экспериментальных данных для публикации в научной периодике.

На заседании 17 декабря 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Антоновой Александре Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 7 доктора наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заключение диссертационного совета подготовлено доктором химических наук (1.4.3., химические науки), доцентом, профессором департамента экологии человека и биоэлементологии ФГАО ВО Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы Критченковым

