

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.192.01 НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ НОВОСИБИРСКОГО ИНСТИТУТА
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 6 октября 2023 № 17

О присуждении Хорошуновой Юлии Владиславовне, гражданке РФ, учёной степени кандидата химических наук. Диссертация «Синтез и реакции нитроксильных радикалов пирролидинового ряда со спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановыми фрагментами в ближайшем окружении радикального центра», по специальности 1.4.3 – органическая химия принята к защите 10 июля 2023 года (протокол заседания №13) диссертационным советом 24.1.192.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, Приказ № 714/нк от 02 ноября 2012 года.

Соискатель Хорошунова Ю.В. работала в НИОХ СО РАН в Лаборатории азотистых соединений в должности лаборанта с февраля 2017 г. по сентябрь 2019 г., затем в должности младшего научного сотрудника с сентября 2019 г. по настоящее время. В 2019 г. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Факультет естественных наук по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (кафедра органической химии). В том же году поступила в очную аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению 04.06.01

«Химические науки», которую окончила в 2023 г. с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь», диплом об окончании аспирантуры №105424 0116664, дата выдачи 10 июля 2023 г.

Экзамен по специальности (органическая химия) сдан 2 июня 2022 г. С оценкой «хорошо», по истории и философии науки – 10 июня 2020 г. с оценкой «хорошо», по иностранному языку (английский) – 5 июня 2020 г. с оценкой «отлично».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: Кирилук Игорь Анатольевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией азотистых соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Постников Павел Сергеевич - доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;
 2. Толстиков Святослав Евгеньевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск
- дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИрИХ СО РАН), г. Иркутск,

[заключение составлено старшим научным сотрудником лаборатории галогенорганических соединений ИрИХ СО РАН, к.х.н. (специальность 02.00.03 – Органическая химия) Кондрашовым Евгением Владимировичем] в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа является актуальным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на следующем. Официальные оппоненты – специалисты в области направленных трансформаций органических соединений, химии гетероциклических соединений и синтетической органической химии. В ведущей организации проводятся исследования в области синтетической органической химии, в том числе, в области химии гетероциклических соединений.

Соискатель имеет 21 опубликованную работу по теме диссертации общим объемом 6.1 печатных листа, в том числе 3 статьи в научных журналах, которые включены в перечень международных рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 18 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Авторский вклад соискателя в работы заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных данных, планировании исследования, проведении синтезов, интерпретации полученных результатов и подготовке материалов к публикации.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. **Khoroshunova Yu.V.**, Morozov D.A., Taratayko A.I., Gladkikh P.D., Glazachev Yu.I., Kirilyuk I.A. Synthesis of 1-Azaspiro[4.4]nonan-1-oxyls via Intramolecular 1,3-Dipolar Cycloaddition // Beilstein J. Org. Chem. – 2019. – V. 15. – N. 1. – P. 2036-2042.

2. **Khoroshunova Yu.V.**, Morozov D.A., Taratayko A.I., Dobrynin S.A., Eltsov I.V., Rybalova T.V., Sotnikova Yu.S., Polovyanenko D.N., Asanbaeva N.B., Kirilyuk I.A. The Reactions of 6-(Hydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1-azaspiro[4.4]nonanes with Methanesulfonyl Chloride or $\text{PPh}_3\text{-CBr}_4$ // Molecules. – 2021. – V. 26. – N. 19. – P. 6000.

3. Fehling P., Buckenmaier K., Dobrynin S.A., Morozov D.A., Polienko Yu.F., **Khoroshunova Yu.V.**, Borozdina Yu., Mayer Ph., Engelmann J., Scheffler K., Angelovski G., Kirilyuk I.A. The effects of nitroxide structure upon ^1H Overhauser dynamic nuclear polarization efficacy at ultralow-field // J. Chem. Phys. – 2021. – V. 155. – N. 14. – P. 144203.

На автореферат диссертации поступило 2 положительных отзыва с высокой оценкой работы.

1) Отзыв старшего научного сотрудника Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», к.х.н., доцента **А.М. Чибирева**, г Новосибирск.

2) Отзыв младшего научного сотрудника лаборатории «Физико-химия супрамолекулярных систем» Института органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», к.х.н., **О.Д. Бочковой**, г. Казань.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований разработаны способы функционализации нитроксильных радикалов со спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановыми фрагментами и получен набор уникальных спиновых меток на их основе, способных присоединяться к биомолекулам через ацилирование или азид-алкиновое циклоприсоединение, и сочетающих в себе высокую устойчивость к восстановлению с повышенными временами спиновой релаксации.

Найден удобный, эффективный и легко масштабируемый способ синтеза ключевого нитроксильного радикала – 1,8-бис[гидроксиметил]-6-азадиспиро[4.1.4.2]тридекан-6-оксила из доступных исходных соединений.

Впервые изучены превращения нитроксильных радикалов со спиро-(2-гидроксиметил)циклопентановым фрагментом и их предшественников (аминов, алкоксиаминов, ацилоксиаминов) в условиях активации ОН-группы к реакциям нуклеофильного замещения (через реакцию Аппеля и мезилирование).

Показано, что из-за пространственной близости атома азота пирролидинового кольца во всех случаях вместо продуктов замещения гидроксигруппы внешним нуклеофилом происходит внутримолекулярное алкилирование по азоту, которое может сопровождаться перегруппировкой с образованием производных азепана. Предложены возможные механизмы этих превращений.

Впервые изучено окисление нитроксильных радикалов и их предшественников (аминов, алкоксиаминов) со спиро-(2-гидрокси-метил)циклопентановыми фрагментами по гидроксиметильной группе, и получены соответствующие производные, содержащие карбоксильную, амидную, сложноэфирную группы. Обнаружено, что нитроксильные радикалы, содержащие спиро-(2-метоксикарбонил)циклопентановые фрагменты во 2 и/или 5 положении пирролидинового кольца претерпевают изменение конфигурации метиновых асимметрических центров с образованием смеси пространственных изомеров.

Показано, что функционализация нитроксильных радикалов со спиро-(2-гидрокси-метил)циклопентановыми фрагментами возможна через реакции ацилирования и алкилирования ОН-групп.

Впервые обнаружено, что окисление спироциклических пирролидинов в соответствующие нитроксильные радикалы под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты приводит к продукту формального дегидрирования спироциклопентанового кольца; предложен возможный механизм данного превращения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные в результате его выполнения данные существенно расширяют имеющиеся к настоящему моменту представления о синтезе, свойствах и реакционной способности нитроксильных радикалов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что в результате обнаруженного внутримолекулярного алкилирования по атому азота при активации спиро-(2-гидрокси-метил)циклопентановых фрагментов к нуклеофильному замещению и

последующей перегруппировки предложен новый способ синтеза производных азепана. С использованием реакций ацилирования и алкилирования ОН групп впервые получены спиновые метки, сочетающие высокую устойчивость к восстановлению с высокими временами спиновой релаксации.

Для экспериментальной работы диссертантом использованы современное сертифицированное оборудование и физико-химические методы исследования, приведены полные спектральные и аналитические характеристики новых соединений, а полученные результаты находятся в согласии с существующими теоретическими представлениями.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, что подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в научных журналах, а также апробацией на российских и международных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа и обобщения литературных данных по тематике исследования, в формировании направления работы и постановке конкретных задач. Автором работы осуществлялись планирование и проведение химических экспериментов, интерпретация полученных экспериментальных данных, установление строения соединений на основе комплекса физико-химических данных. Также внесен существенный вклад в подготовку научных публикаций по теме исследования.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается последовательным изложением материала и взаимосвязью выводов с поставленными задачами.

На заседании 06.10.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Хорошуновой Юлии Владиславовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, участвовавших в заседании, из них 15 докторов наук по специальности «1.4.3 – Органическая химия», из 21 человека, входящих

в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 17 человек,
против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

06.10.2023



Волчо К.П.

Лузина О.А.