

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.192.02 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 26 апреля 2024 № 14

О присуждении Иванову Константину Сергеевичу, гражданину РФ, учёной степени кандидата химических наук. Диссертация «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства», по специальности 1.4.3 – Органическая химия принята к защите 22 февраля 2024 года (протокол заседания №7) диссертационным советом 24.1.192.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НАОХ СО РАН), 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9, Приказ № 2128 от 27 ноября 2023 года.

Соискатель Иванов Константин Сергеевич работает в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) в Лаборатории органической оптоэлектроники Факультета Естественных Наук в должности инженера-исследователя с декабря 2020 г. по октябрь 2021 г.; позже в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета Естественных Наук в должности младшего научного сотрудника с октября 2021 г. по настоящее время.

В июне 2020 года Иванов Константин Сергеевич с отличием окончил 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). С сентября 2020 года по настоящее время обучается в аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Факультет Естественных Наук по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» (приказ о зачислении 3354-2 от 21.08.2020 г.).

Экзамен по специальности (органическая химия) сдан 29 мая 2023 г. с оценкой «отлично», по истории и философии науки (химические науки) – 2 июня 2021 г. с оценкой «отлично», по иностранному языку (английский) – 8 июня 2021 г. с оценкой «отлично».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Научный руководитель: Мостович Евгений Алексеевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией низкоуглеродных химических технологий Факультета Естественных Наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Официальные оппоненты:

1. Лупоносов Юрий Николаевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва;
2. Семенов Николай Андреевич – кандидат химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского

института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (ННХО СО РАН), г. Новосибирск **дали положительные отзывы о диссертации.**

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 заведующим Лабораторией фотоактивных соединений, д.х.н. по специальности 1.4.3 Органическая химия Львовым Андреем Геннадьевичем], в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа является цельным законченным исследованием, содержащим новые достоверные результаты, а также высокую практическую и теоретическую значимость.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации основывается на следующем. Официальные оппоненты – специалисты в области получения высокоэффективных полностью органических люминесцентных материалов и исследования их фотофизических свойств, а также эксперты в области химии гетероциклических соединений. В ведущей организации проводятся исследования в области синтетической органической химии и фотофизики органических и гибридных функциональных материалов.

Соискатель имеет 2 научные статьи, опубликованные по теме диссертации, которые включены в перечень международных рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций; 12 тезисов докладов опубликовано в материалах международных и российских конференций. Авторский вклад соискателя в работу заключается в непосредственном участии на всех этапах получения научного знания: анализе известных литературных данных, планировании исследования, синтезе и очистке получаемых соединений, проведении спектрофотометрического анализа исследуемых материалов, исследовании фотолюминесценции и физико-химических характеристик соединений, интерпретации полученных результатов и подготовке материала к публикации.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Konstantin S. Ivanov, Tim Riesebeck, Alexandrina D. Skolyapova, Irina V. Liakisheva, Maxim S. Kazantsev, Alina A. Sonina, Roman Yu. Peshkov, Evgeny A. Mostovich. P_2O_5 -Promoted Cyclization of Di[aryl(hetaryl)methyl] Malonic Acids as a Pathway to Fused Spiro[4.4]nonane-1,6-Diones // J. Org. Chem. – 2022. – V.87. – N.5. – P. 2456–2469.
2. Konstantin S. Ivanov, Denis E. Samburskiy, Leila V. Zargarova, Vladislav Yu. Komarov, Evgeny A. Mostovich. Construction of Annulated Spiro[4.4]-nonane-diones via the Tandem [4+2]-Cycloaddition-Aromatization Reaction // J. Org. Chem. – 2023. – V.88. – N.15. – P. 11003–11009.

На автореферат диссертации поступило 3 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» (ИК СО РАН), к.х.н. Оттенбахера Романа Викторовича;
2. Отзыв доцента кафедры общей химии Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ), к.х.н. Ельцова Ильи Владимировича;
3. Отзыв научного сотрудника лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), к.х.н. Демакова Павла Андреевича.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполнения диссертационного исследования соискателем установлено, что модифицированная методика спироциклизации 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот с использованием реакции двойного

внутримолекулярного ацилирования под действием избытка пентоксида фосфора в безводном хлористом метиле позволяет получать соответствующие аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, содержащие углеводородные и галогензамещённые ароматические системы, а также гетероциклы, аннелированные к спироциклу, с хорошими выходами. Обнаружено, что для синтеза малоновых кислот предпочтительно использовать их *трет*-бутиловые эфиры, поскольку в случае с метиловыми или этиловыми эфирами реакция омыления/кислотного гидролиза приводит к продуктам декарбоксилирования.

В рамках выполненного исследования диссертант впервые предложил метод конструирования симметричных и несимметричных спироциклических молекул посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π 2-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π 4-компонент 1,3-дифенилбензо[*c*]фуран, производные 2,5-дифенилциклопентадиенона или замещённый *орто*-хинодиметан, генерируемый при обработке $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$ -тетрабром-*о*-ксилола иодидом натрия. Обнаружено, что использование кислоты Льюиса в реакции с 1,3-дифенилбензо[*c*]фураном критически необходимо для успешного протекания процесса деоксигенирования аддукта Дильса-Альдера. Показано, что в реакции с производными 2,5-дифенилциклопентадиенона не требуется присутствие внешнего окислителя, поскольку им выступает избыток диена.

Предложена модель для изучения явления спиросопряжения в аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионах, где в качестве соединений сравнения использовались производные 2,2'-диметилиндан-1-она. С использованием методов циклической вольтамперометрии и электронной спектроскопии показано, что для полученных соединений характерно слабое спиросопряжение π -подсистем с величиной эффекта порядка 20 мэВ.

Показано, что несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонаны могут быть получены как посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания

6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми эфирами в условиях реакции Сузуки, так и путём конденсации Кнёвенагеля ряда симметричных производных 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с малононитрилом, поскольку конденсация протекает исключительно по одной из двух потенциально реакционноспособных карбонильных групп. Установлено, что спироциклическая архитектура соединений позволяет реализовать в некоторых из них термически активируемую задержанную флуоресценцию, а также внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент. Полученные знания вносят существенный вклад в развитие как синтетической органической химии, так и физической химии и материаловедения.

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

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

Соискателем внесен существенный вклад в формирование общего направления работы, осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение экспериментов, связанных с синтезом приведённых в работе соединений, а также с оптическими и физико-химическими исследованиями их свойств.

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 26.04.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Иванову Константину Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, участвовавших в заседании, из них 13 докторов наук по специальности «1.4.3 – Органическая химия», из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 20 человек, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

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

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

26.04.2024



Волчо К.П.

Лузина О.А.