

# ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.01

К заседанию совета 10 июня 2014 г., протокол № 4

по защите кандидатской диссертации Новиковым Романом Александровичем

по специальности 02.00.03 – органическая химия

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание, шифр специальности	Явка на заседание (подпись)	Получение буллетеня (подпись)
1	Егоров Михаил Петрович председатель	академик РАН 02.00.03		
2	Никишин Геннадий Иванович заместитель председателя	чл.-корр. РАН 02.00.03		
3	Родиновская Людмила Александровна ученый секретарь	д.х.н. 02.00.03		
4	Беленький Леонид Исаакович	д.х.н. 02.00.03		
5	Бовин Николай Владимирович	д.х.н. 02.00.10		
6	Бубнов Юрий Николаевич	академик РАН 02.00.03		
7	Веселовский Владимир Всееводович	д.х.н. 02.00.10		
8	Громов Сергей Пантелеимонович	чл.-корр. РАН 02.00.03		
9	Дильман Александр Давидович	д.х.н. 02.00.03		
10	Злотин Сергей Григорьевич	д.х.н. 02.00.03		
11	Иоффе Сема Лейбович	д.х.н. 02.00.03		
12	Книрель Юрий Александрович	д.х.н. 02.00.10		
13	Краюшкин Михаил Михайлович	д.х.н. 02.00.03		
14	Махова Нина Николаевна	д.х.н. 02.00.03		
15	Нифантьев Николай Эдуардович	чл.-корр. РАН 02.00.10		
16	Петросян Владимир Анушаванович	д.х.н. 02.00.03		
17	Пивницкий Казимир Константинович	д.х.н. 02.00.10		
18	Ракитин Олег Алексеевич	д.х.н. 02.00.03		
19	Семёнов Виктор Владимирович	д.х.н. 02.00.03		
20	Смит Вильям Артурович	д.х.н. 02.00.03		
21	Тартаковский Владимир Александрович	академик РАН 02.00.03		
22	Томилов Юрий Васильевич	д.х.н. 02.00.03		
23	Усов Анатолий Иванович	д.х.н.. 02.00.10		
24	Хомутов Алексей Радиевич	д.х.н. 02.00.10		

И.о. ученого секретаря Совета

*Дильман*

д.х.н. А.Д. Дильман

# ПРОТОКОЛ № 4

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.01  
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
от 10 июня 2014 г.

Состав избранной комиссии: Махова Н.Н. (председатель)  
Смирт В.А., Ливницкий К.К.

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу о присуждении

## Новикову Роману Александровичу

ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г.

№ 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета диссертационного совета дополнительно введены \_\_\_ чел.

Присутствовало на заседании 19 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации 15.

Роздано бюллетеней 19.

Осталось не разданных бюллетеней 5.

Оказалось в урне бюллетеней 19.

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата химических наук

## Новикову Роману Александровичу

за 19,

против Нет,

недействительных бюллетеней Нет.

Председатель счетной комиссии:

Члены комиссии:

Подписи Маховой Н.Н.,  
Смирта В.А., Ливницкого К.К.

заверяю



Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.

И.К. Коршевец

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.222.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН) по диссертации **Новикова Романа Александровича** на соискание ученой степени кандидата химических наук.

● **Диссертация «Новые превращения донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса: димеризация 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов и их реакции с пиразолинами», в виде рукописи, по специальности 02.00.03 — Органическая химия, выполнена в лаборатории химии диазосоединений №6 ИОХ РАН.**

Диссертация принята к защите « 04 » апреля № протокола 1.

Соискатель Новиков Роман Александрович, РФ, аспирант лаборатории химии диазосоединений №6 ИОХ РАН.

В 2011 году соискатель окончил ГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

● **Научный руководитель – проф. д.х.н. Томилов Юрий Васильевич, заведующий лабораторией химии диазосоединений №6 ИОХ РАН.**

### Официальные оппоненты:

1. Травень Валерий Федорович, доктор химических наук, профессор, декан ВХК РАН, факультета РХТУ им. Д.И. Менделеева;
2. Трушков Игорь Викторович, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

дали положительные отзывы о диссертации.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимии и катализа Уфимского научного центра РАН, г. Уфа, дала положительное заключение (заключение составлено Хуснутдиновым Равилем

7

Исмагиловичем, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией химии углеводородов и утверждено Джемилевым Усеином Меметовичем, чл.-корр. РАН, директором).

На автореферат диссертации поступило **6 положительных отзывов**, из них **3 полностью положительных от:**

- ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет», подписанный заведующим кафедрой органической химии, проф., д.х.н. Д.Г. Кимом.

- ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», подписанный заведующим кафедрой химии, проф., д.х.н. А.В. Аксеновым и доцентом кафедры химии, к.х.н. Д.А. Лобачом.

- ФГБУН Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, подписанный заведующим лабораторией фармакофорных циклических систем проф., д.х.н. Ф.А. Валеевым.

Также поступило **3 положительных отзыва с замечаниями от:**

1. ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», подписанный проф. кафедры органической и биоорганической химии, д.х.н. Ф.З. Галином: «Однако из содержания автореферата не ясно в чем заключается специфичность  $\text{GaCl}_3$  по сравнению с трифлатами Sc, Yb.»

2. ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, подписанный зав. лабораторией, проф., д.х.н. В.П. Красновым: «В автореферате диссертации встречаются неудачные формулировки и опечатки, однако они не снижают общей высокой научной ценности работы, результаты которой представляют как теоретический интерес и обладают несомненной практической значимостью.»

3. ФГБУН Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, подписанный с.н.с. лаборатории органического синтеза и химии природных соединений, к.х.н. Е.В. Буравлевым: «При чтении автореферата возникло два вопроса. Сохраняются ли закономерности в реакционной способности в молекуле

исходных 2-арилциклических 1,1-дикарбоксилатов при замене метильных групп в сложноэфирных фрагментах на более объёмные? Что подразумевается под сокращением «brsm» на схеме 13 (с. 17)?»

В дискуссии приняли участие: В.Ф. Травень, д.х.н., профессор; К.К. Пивницкий, д.х.н., профессор; С.П. Громов, чл.-корр. РАН; Ю.Н. Бубнов, академик; В.А. Смит, д.х.н., профессор; В.В. Веселовский, д.х.н., профессор; В.П. Зеленов, к.х.н.; С.С. Залесский, к.х.н.; А.Д. Дильман, д.х.н.; Г.И. Никишин, чл.-корр. РАН; С.Г. Злотин, д.х.н., профессор; Я.В. Ткачев, к.ф.-м.н.; В.П. Тимофеев, д.ф.-м.н., профессор.

Соискатель имеет 65 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликовано 24 научных работы, в том числе 10 статей в научных журналах и изданиях, которые включены в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Novikov R. A. A new type of donor–acceptor cyclopropane reactivity: the generation of formal 1,2- and 1,4-dipoles / R.A. Novikov, A.V. Tarasova, V.A. Korolev, V.P. Timofeev, Yu.V. Tomilov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V. 53. – Issue 12. – P. 3187–3191;
2. Novikov R. A. Stereoselective double Lewis acid/organo-catalyzed dimerization of donor-acceptor cyclopropanes into substituted 2-oxabicyclo[3.3.0]octanes / R.A. Novikov, V.P. Timofeev, Yu.V. Tomilov // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – Issue 14. – P. 5993–6006.
3. Novikov R. A. Complexes of donor–acceptor cyclopropanes with tin, titanium, and gallium chlorides — mechanism studies / R.A. Novikov, D.O. Balakirev, V.P. Timofeev, Yu.V. Tomilov // *Organometallics* – 2012. – V. 31. – Issue 24. – P. 8627–8638;
4. Tomilov Yu. V. Lewis acid catalyzed reactions of donor-acceptor cyclopropanes with 1- and 2-pyrazolines: formation of substitutes 2-pyrazolines and 1,2-

diazabicyclo[3.3.0]octanes / Yu.V. Tomilov, R.A. Novikov, O.M. Nefedov // *Tetrahedron* – 2010. – V. 66. – Issue 47. – P. 9151–9158.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** оригинальные методы синтеза азотистых гетероциклов и карбоциклов на основе новых катализируемых кислотами Льюиса реакций димеризации донорно-акцепторных циклопропанов и присоединения их к пиразолинам;

**установлены** закономерности образования *N*-замещенных 2-пиразолинов и 1,2-диазабицикло[3.3.0]октанов в реакциях 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с пиразолинами в присутствии трифлатов Sc и Yb, а также  $\text{GaCl}_3$ ;

**разработана** концепция гомодимеризации донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса (преимущественно  $\text{GaCl}_3$ ) для реализации новых процессов циклоприсоединения и аннелирования 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов с образованием полизамещенных циклобутанов, цикlopентанов, инданов, тетралинов и нафталинов;

**предложены** механизмы изученных превращений, определяемых как природой исходного циклопропана и используемой кислоты Льюиса, так и условиями проведения процесса;

**показана** возможность использования обнаруженных реакций донорно-акцепторных циклопропанов в присутствии кислот Льюиса для синтеза новых азагетероциклических и карбоциклических соединений, в том числе перспективных аналогов известных веществ, обладающих высокой биологической активностью.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**открыты** новые оригинальные процессы димеризации донорно-акцепторных циклопропанов и их реакции с 1- и 2-пиразолинами под действием кислот Льюиса с образованием различных карбо- и азагетероциклических соединений. Впервые реализована регио- и стереоселективная димеризация 2-арилциклопропан-1,1-

дикарбоксилатов в замещенные 2-оксабицикло[3.3.0]октаны под действием  $\text{GaCl}_3$  и тетразамещенного 1-пиразолина в качестве специфического органокатализатора;

**детально изучены** механизмы обнаруженных превращений донорно-акцепторных циклопропанов с использованием современных физико-химических методов с фиксацией промежуточных интермедиатов и комплексов, и на их основе выявлены закономерности, позволяющие управлять селективностью и направлением процессов с целью использования их в направленном синтезе конденсированных карбо- и азагетероциклических соединений.

**Применительно к проблематике диссертации** результативно **использован** комплекс существующих синтетических, а также физико-химических методов для получения новых веществ и установления их структуры:

**установлены** закономерности протекания новых реакций циклодимеризации донорно-акцепторных циклопропанов и присоединения их к пиразолинам на примере ряда 2-арилзамещенных циклопропандикарбоксилатов, а именно: влияние природы кислоты Льюиса, заместителей в циклопропановом кольце, а также температуры и соотношения реагентов на скорость и селективность протекающих процессов.

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

на основе 2-арилзамещенных циклопропандикарбоксилатов **разработаны** методы синтеза серии карбо- и гетероциклических соединений, таких как полифункциональные пиразолины, диазабицикло[3.3.0]октаны, цикlopентаны, тетралины, 2-оксабицикло[3.3.0]октаны и др.;

**созданы** новые подходы к синтезу полизамещенных аминопирролизидинонов, тетралинов и оксабициклооктанов, являющихся перспективными аналогами природных и биологически активных веществ и представляющих интерес для нужд медицинской химии и разработки новых лекарственных препаратов.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании,

обеспечивающим получение необходимого объема данных для обоснования сделанных выводов о строении синтезированных соединений;

строение всех полученных впервые соединений однозначно подтверждено методами ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, а также элементным анализом или HRMS;

теоретические представления построены на известных общих закономерностях органической химии и описанных в литературе закономерностях для схожих реакций, а также дополнены полученными экспериментальными данными.

#### **Личный вклад соискателя состоит в:**

- планировании и проведении экспериментов, установлении наблюдаемых закономерностей, получении спектров ЯМР и изучении полученных веществ на основе данных современных физико-химических методов анализа, а также подготовке публикаций по результатам выполненных исследований. Лично автором представлено 8 устных докладов и 4 стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях.

**Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи по разработке новой концепции реакционной способности донорно-акцепторных циклопропанов под действием кислот Льюиса, определению возможных путей их гомодимеризации и взаимодействия с пиразолинами, идентификации ключевых интермедиатов и установлению механизмов происходящих превращений, и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи цели и выводов, а также законченностью исследования.**

**Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Новикову Роману Александровичу ученую степень кандидата химических наук.**

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 19, против присуждения учёной степени 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель  
диссертационного совета  
чл.-корр. РАН

*Никишин*

Никишин Г.И.

И.о. ученого секретаря  
диссертационного совета  
д.х.н.

*Дильман*

Дильман А. Д.

11.06.2014

