

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА  
99.0.041.02, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»  
МИНОБРНАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 22 сентября 2021 г. № 73

О присуждении Аксеновой Наталье Алексеевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами», по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки) принята к защите 2 июля 2021 г. (протокол заседания №72) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии Наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г., №561/нк от 03.06.2021 г.

Соискатель Аксенова Наталья Алексеевна, 24 июня 1994 года рождения. В 2017 году окончила химический факультет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации в 2017-21 гг. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по направленности 02.00.03 – Органическая химия. На момент защиты диссертации Аксенова Н.А. работает в должности научного сотрудника в ООО «КемКонсалт».

Диссертация выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Артемов Александр Николаевич, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Официальные оппоненты:**

Османов Владимир Кимович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», профессор кафедры производственной безопасности, экологии и химии;

Куропатов Вячеслав Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», в своем положительном отзыве, подписанном Моисеевым Сергеем Константиновичем, доктором химических наук, доцентом, ведущим научным сотрудником лаборатории тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», утвержденном доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» Трифоновым Александром Анатольевичем, указала, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения диссертационная работа Аксеновой Н.А. «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. 30.07.2017 г.) в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор Аксенова Наталья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки). При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

1. Следует избегать использования выражений, имеющих жаргонный оттенок: «во втором положении» вместо положения C(2)»; «кислотные хлориды» вместо «хлорангидриды кислот» (стр. 42); слов «металлоорганические» и «элементорганические» (раздел 1.2.6) – в

русскоязычной литературе более приемлемы термины «металлоорганические», «элементоорганические»; не вполне понятно, какой смысл вкладывается автором в словосочетание «таутомерные кольцевые цепочки» (стр. 57).

2. Представляется, что более подробных пояснений требуют образование продукта при гидролизе соединения 1.29 (уравнение (31) на стр. 24) и превращения, изображенные на схеме 1.8 (стр. 62).

3. Текст содержит ряд опечаток. Например: на стр. 21 в уравнении (23) неверно указан номер реагента (24 вместо 1.24); на стр. 26 в уравнении (35) строение исходного соединения не соответствует указанному в тексте; на стр. 30: «дибутилалюмогидрида лития (DIBAL)»; стр. 35, второе предложение раздела 1.3 не завершено: «На данный момент имеется обширная часть химии оксазолидинов, связанная с их биологической активностью, поиском потенциальной возможности их использования как пролекарств и подтверждением фактической»; не указаны заряды в соединении 1.88 (стр. 50); на стр. 56 в уравнении (81) в качестве реагента не указан водород; в верхнем продукте уравнения (93) на стр. 69 присутствует заместитель  $R^2$ , в то время как в реагенте он обозначен как R; формулу бромциана следует изображать как  $BrCN$ , а не  $CNBr$  (уравнение (104) на стр. 75). Кроме того, имеется ряд замечаний, касающихся самого проведенного исследования: 4. Реакции получения хромтрикарбонильных комплексов проводились автором путем кипячения соответствующего арена с  $(NH_3)_3Cr(CO)_3$  в 1,4-диоксане, что прямо указано в тексте диссертации. Тем не менее, на схемах соответствующих реакций в качестве условий указана температура  $120^\circ C$ . Этого следовало бы избегать, поскольку такое представление эксперимента вызывает недоумение у читателя, так как температура кипения диоксана составляет всего  $101^\circ C$ . На самом деле, температура  $120^\circ C$  относится к температуре нагревательной бани, что прямо указывается в описании экспериментов, и никак не связана с истинной температурой реакционной смеси. 5. Целесообразно было бы попытаться получить аренхромтрикарбонильные комплексы, используя в качестве исходного хромсодержащего соединения  $Cr(CO)_6$ , а не  $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ .

Хотя гексакарбонил хрома менее реакционноспособен, он более устойчив к окислению, чем  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  и менее пирофорен. Кроме того, это позволило бы избежать дополнительной стадии получения  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  из  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Вполне возможно, что в случае аренов с донорными заместителями (например, с производными анилина), использование  $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  привело бы к получению вполне удовлетворительного результата. 6. Автор неоднократно акцентирует внимание на том, что, согласно данным рентгеноструктурного анализа, карбонильные группы фрагмента  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  в полученных хромтрикарбонильных комплексах гетероциклических соединений находятся в заслоненной конформации по отношению к атомам углерода ароматического кольца, однако о причинах этого нигде не говорится и соответствующая теория не упоминается. 7. В экспериментальной части отсутствуют данные  $^1\text{H}$  ЯМР спектров соединений 2.2с,d и 2.3b. 8. Нет данных элементных анализов соединений. Необходимо, однако, подчеркнуть, что в работе идентификации и чистоте полученных соединений автор уделяла специальное внимание. В частности, все соединения подвергались ВЭЖХ-анализу и указывается, что на хроматограммах присутствовал только один пик (либо два пика в случае смесей изомеров). Кроме того, для всех соединений (кроме упомянутых выше) регистрировались  $^1\text{H}$  ЯМР спектры, а также масс-спектры. Взятые в совокупности, эти данные вполне удовлетворительно позволяют идентифицировать и охарактеризовать чистоту полученных соединений. 9. Чем отличается соединение 2.5d от соединения 2.4f?

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 работы.

В диссертации Аксеновой Н.А. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Артемов, А. Н. Синтез 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксазинанов, содержащих ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильную группу, конденсацией альдегидов и аминоспиртов / А. Н. Артемов, Е.В. Сазонова, Н.А. Крылова, Е. А. Зверева, Н. А. Печень, Г. К. Фукин, А. В. Черкасов, В. И. Фаерман, Н. Ю. Гришина // Изв. АН. Сер. хим. – 2018. – Т. 5. – С. 884-892 (научная статья, объем 0.7 п. л., авторский вклад состоит в том, что Аксенова Н.А. проводила реакцию ряда аминоспиртов с альдегидами, интерпретировала спектры соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Артемов, А. Н. Реакция фенилсодержащих N-замещенных 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксазинанов с триамминхромтрикарбонилем / А. Н. Артемов, Е. В. Сазонова, Н. А. Аксенова, Г. К. Фукин, А. В. Черкасов, В. И. Фаерман, Н. Ю. Гришина // Изв. АН. Сер. хим. – 2019. – Т. 8. – С. 1548-1554 (научная статья, объем 0.45 п. л., авторский вклад состоит в том, что Аксенова Н.А проводила синтез аренхромтрикарбонильных комплексов оксазолидинов и оксазинанов по реакции свободных гетероциклов с триамминхромтрикарбонилем, интерпретировала спектры соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

3. Артемов, А. Н. Синтез ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильных производных 1,4-дигидро-3,1-бензоксазинов / Е. В. Сазонова, А. Н. Артемов, В. И. Фаерман, Н. А. Аксенова, А. А. Тимофеева, Н. В. Сомов, Н. Ю. Гришина // Изв. АН. Сер. хим. – 2021. – Т. 1. – С. 171-178 (научная статья, объем 0.5 п. л., авторский вклад состоит в том, что Аксенова Н.А проводила синтез аренхромтрикарбонильных комплексов бензоксазинов реакцией триамминхромтрикарбонила с 1,4-дигидро-3,1-бензоксазинами и конденсацией ( $\eta^6$ -2-аминобензилового спирта)хромтрикарбонила с разнообразными альдегидами и кетонами, интерпретировала спектры соединений, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы.**

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия (химические науки) **Османова Владимира Кимовича,**

профессора, доцента кафедры “Производственная безопасность, экология и химия” Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация Аксеновой Натальи Алексеевны «Синтез аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (пункты 9-14), а ее автор Аксенова Наталья Алексеевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия. Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, однако имеются замечания. Замечания: 1.) Литературный обзор включает в себя обширный материал по методикам синтеза 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов, однако содержит большое количество избыточной информации по их химическим свойствам, напрямую не относящейся к теме диссертации. В тоже время в нем отсутствуют какие-либо ссылки на синтез металлкарбонильных комплексов подобных полученным в работе, либо указание на неизвестность таких соединений и отсутствие данных по их синтезам. 2.) В заключении к литературному обзору отсутствует общая оценка развития тематики диссертации и обоснование выбора объектов диссертационного исследования. 3.) Для синтеза гетероциклических соединений в работе диссертант использовал тривиальные, коммерчески доступные реагенты (параформ, ацетальдегид, бензальдегид, аминоэтанол). Из содержания диссертации не понятно, какие из полученных в работе свободных (не содержащих аренхромтрикарбонильную группу) 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов получены диссертантом впервые, а какие были уже известны до начала данной работы и чем отличаются методики их синтеза от известных ранее? 4.) Считаю, что название диссертации «Синтез

аренхромтрикарбонильных комплексов с гетероциклическими лигандами» не совсем соответствует строению полученных в работе аренхромтрикарбонильных комплексов, поскольку во всех полученных соединениях аренхромтрикарбонильная группа координируется не с гетероциклом, а с фенильным заместителем в нем. Изложенные замечания не снижают научную значимость полученных диссертантом результатов, не касаются ее существа и не портят общего положительного впечатления от работы. Достоверность и новизна научных выводов не вызывает сомнений. Полнота исследований подтверждается наличием 13 публикаций.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – органическая химия (химические науки), **Куропатова Вячеслава Александровича**, ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами ФГБУН Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по всем критериям (цельность и законченность работы, ее значение для научного направления, актуальность, уровень достигнутых научных и практических результатов, обоснованность научных положений и выводов) соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), а ее автор Аксенова Наталья Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия. Замечания: 1. Цель работы «получение новых 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1 -бензоксазинов и их ( $\eta^6$ -арен)хромтрикарбонильных комплексов методом конденсации аминоспиртов с карбонильными соединениями, а также по реакции свободных гетероциклов с триамминхромтрикарбонилем» сформулирована недостаточно чётко: в одно предложение объединены все целевые соединения, а также методы их получения. Кроме того, название диссертации не полностью отражает содержание работы: в нём упомянуты

только аренхромтрикарбонильные комплексы, в то время как значительная часть работы посвящена синтезу свободных гетероциклических лигандов.

2. В описание новизны и практической значимости работы включён п.6 «Все полученные соединения были выделены и очищены, установлены их состав и структура ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  - спектроскопией и масс-спектрометрией, а в некоторых случаях рентгеноструктурным анализом». Не очень понятно, в чём здесь новизна и практическая ценность.

3. В описании реакций, по которым получены соединения 2.2c, 2.2d, 2.3b, а также в описании взаимодействия аминспирта 2.2a с ( $\eta^6$ -бензальдгид)хромтрикарбонилем (2.1 d) оппонента смутили условия синтеза. Данные экспериментальной части свидетельствуют о том, реакции проводились при атмосферном давлении, но на стр. 88 (схема 2.2) показано, что реакция идёт в диоксане при  $120^\circ\text{C}$ . Аналогично, на стр. 89 описывается проведение синтеза в толуоле при тех же  $120^\circ\text{C}$ . Хочется напомнить, что при атмосферном давлении диоксан кипит при  $101^\circ\text{C}$ , а толуол — при  $110^\circ\text{C}$ , соответственно. Как удалось достичь  $120^\circ\text{C}$  — не понятно.

4. Недостаточно аргументированным выглядит утверждение о том, что взаимодействию аминспирта 2.2a с ( $\eta^6$ -бензальдегид)хромтрикарбонилем (2.1d) (стр.89) препятствует значительный объём группы  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Аналогичное утверждение о влиянии стерических факторов присутствует и на стр. 95. Почему не упоминается о возможном влиянии электронных факторов?

5. В таблице 2 (стр. 92) приводятся выходы продуктов после выделения и очистки веществ. Определяли ли авторы истинные выходы продуктов в реакциях, например, хроматографически?

6. В тексте работы имеется ряд недочётов, связанных с нумерацией соединений. Например, на стр. 120 указано, что для введения ацетильной и трет-бутоксикарбонильной групп ”в NH-группу гетероциклов 2.4n и 2.5e использовали уксусный ангидрид (2.8a) [376] и ди-трет-бутилдикарбонат (2.8b) (схема 2.7). Продуктами реакций оказались гетероциклы 2.12a-c ”. При этом на схеме 2.7 вместо 2.12a-c указаны соединения 2.4 o,p и 2.5f. Вообще не понятно, откуда взялся номер 2.12, если предыдущее максимальное значение

нумерации было 2.8? Кстати, соединения 2.12а-с ещё один раз упоминаются в экспериментальной части (стр. 137), где указано, что их "получали ацилированием 1,3-оксазациклоалканов 1а,б уксусным ангидридом" — это окончательно запутывает ситуацию. 7. В целом следует отметить орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации. Однако, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток и неудачных выражений. Вот неполный список: а) стр. 6, 2<sup>й</sup> абз: «что связано с большим химическим потенциалом как гетероциклических колец - словосочетание "химический потенциал" имеет определенное значение в термодинамике, употребление его в данном контексте не очень уместно; б) стр. 18, схема 14: неверно расположен Ag после первой стадии реакции; в) на стр. 30 в схеме 1.1 метильная группа волшебным образом превращается в фенильную; г) на стр. 86 упоминаются "линкерные вещества": что это? ; е) опечатки: «оказинов» на стр. 45, «ассиметричных» на стр. 105 и т.д. Однако указанные замечания являются вполне «рабочими» и не снижают ценность основных результатов и научных положений представленной диссертации. В работе представлены и грамотно описаны и интерпретированы новые данные, имеющие научную новизну и практические перспективы. Результаты этой работы имеют существенное значение для таких отраслей знаний, как органическая и металлоорганическая химия.

### **На автореферат поступило 3 отзыва.**

1. Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений) профессора **Шарутина Владимира Викторовича**, старшего научного сотрудника управления научной и инновационной деятельности Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральского государственного университета (национального исследовательского университета)». Отзыв на автореферат положительный. Автором отзыва отмечается, автореферат работы не содержит серьезных недостатков. Единственным замечанием к работе, описанной в автореферате, является отсутствие результатов элементного анализа и любых

сведений о реакционной способности и потенциальных областях их конкретного практического применения. Автор отмечает, что работа Аксеновой Н.А. является законченным исследованием и вносит существенный вклад в развитие химии элементоорганических соединений. Работа выполнена с привлечением широкого ряда современных физико-химических методов исследования, сделанные выводы обобщают результаты работы и соответствуют ее содержанию. На основании прочтения автореферата можно заключить, что диссертационная работа по своей актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов в полной мере удовлетворяет паспорту специальности и критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно «Положению о порядке присуждения учёных степеней (пункты 9-14)», утвержденному постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и её автор, Аксенова Наталья Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

2. Отзыв кандидата химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений) **Ильичева Ильи Сергеевича**, доцента, руководителя блока технического сервиса потребителей «Управляющая компания БХХ Оргхим, АО». Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что автореферат написан ясным языком, оформлен в четкой логике проведения исследований. Вместе с тем, у автора есть следующие замечания: 1. Автором выявлен факт невозможности синтеза целевых 1,3-оксазолидинов и 1,3-оксазинанов через бензальдегид и его хромтрикарбонильное производное. Данное наблюдение объясняется стерическими препятствиями. Вместе с тем, представляется также вероятным наличие прочих факторов (электронные внутри- и межмолекулярные эффекты), которые, на мой взгляд, также могут предотвращать протекание реакции. 2. Автореферат избыточно содержит аналитические данные о составе веществ (полосы ИК-спектров, сигналы ЯМР спектров, значения масс-спектров и пр.), доказывающих их строение. Их достаточно привести в тексте диссертации без

упоминания в автореферате. 3. Названия глав 1.2 и 2.2 полностью совпадают, хотя содержание этих глав отличаются методами синтеза хромтрикарбонильных производных дигидробензоксазинов в главе 1.2 описаны превращения в органическом лиганде аренхромтрикарбонила, тогда как в главе 2.2 приведены результаты синтезов аренхромтрикарбониллов из органических лигандов и триамминхромтрикарбонила. 4. Последний абзац на с. 17 и второй абзац на с. 18 повторяются по содержанию. Упомянутые замечания не носят принципиального характера, направлены в большей степени на оформительскую сторону работы и не снижают высокий уровень проведенных исследований. Таким образом, учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, достоверность выводов, диссертация соответствует Н.А. Аксеновой соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, Аксенова Наталья Алексеевна - заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.

3. Отзыв доктора химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – физическая химия) **Гринвальда Иосифа Исаевича**, профессора кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ» образовательного научно-исследовательского института физико-химических технологий и материаловедения ФГБОУВО «Нижегородский технический университет им. Р.Е. Алексеева». Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что в качестве замечания хотел бы отметить, что на основе представленных в работе результатов, полученных в рамках различных методов исследования строения и физических свойств синтезированных соединений (ИК-, ЯМР-, рентгеноструктурных и др.), можно было бы сформулировать определенные выводы о взаимном влиянии хромтрикарбонильной группы и гетероциклического лиганда в молекулах металлоорганических соединений. Высказанное замечание имеет частный

характер и не влияет на общую высокую оценку проведенной работы. Диссертационная работа Н.А. Аксеновой выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность полученных результатов и выводов. Судя по реферату, диссертация Аксеновой Н.А. по актуальности темы, новизне полученных результатов, научному практическому значению соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09. 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации - Аксенова Наталья Алексеевна - заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области органической химии, обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработаны** способы получения 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов и их  $\eta^6$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов;

**предложен** метод конденсации аминспиртов, содержащих хромтрикарбонильную группу, с карбонильными соединениями;

**доказано**, что реакция  $\eta^6$ -(фенил)хромтрикарбонильных производных аминспиртов с альдегидами чувствительна к электронным эффектам и к возрастанию объема заместителей в реагентах.

**Новых понятий и терминов введено** не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**доказана** перспективность синтеза  $\eta^6$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов по реакции свободных гетероциклов с триамминхромтрикарбонилом;

**применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс физико-химических методов анализа: ВЭЖХ, ИК-, УФ-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия и метод рентгеноструктурного анализа;

**изложены** сведения о строении аренхромтрикарбонильных производных 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов;

**раскрыта** применимость конденсационных методов для получения  $\eta^6$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов различных производных 1,3-оксазолидинов, тетрагидро-1,3-оксазинов и дигидро-3,1-бензоксазинов;

**изучена** возможность синтеза оксазолидинов и оксазинанов, содержащих  $\eta^6$ -фенилхромтрикарбонильный заместитель во втором положении гетероциклов за счет предварительного введения блокирующих ацетильной и трет.бутоксикарбонильной групп при атоме азота;

**проведена модернизация** существующих методов синтеза 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов, не содержащих хромтрикарбонильных групп;

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

**разработаны и внедрены** надежные методики синтеза хромоорганических соединений с гетероциклическими лигандами;

**определены** перспективы практического использования метода конденсации по сравнению с реакцией свободных от металла гетероциклов с триамминхромтрикарбонилом для синтеза широкого круга  $\eta^6$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов дигидро-3,1-бензоксазинов;

**создана** стратегия синтеза новых координированных оксазолидинов и оксазинанов, реакцией N-фенилхромтрикарбонильных производных аминоспиртов с различными альдегидами;

**представлены** методические рекомендации по учету влияния стерических и электронных эффектов в молекулах реагентов на методики проведения реакций  $\eta^6$ -(фенил)хромтрикарбонильных производных аминспиртов с карбонильными соединениями.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**экспериментальные результаты** получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего хроматограф «Knauer Smartline 5000» с PDA (УФ)-детектором S 2600, ИК-спектрометр «Инфралюм ФТ – 801», спектрометр «Bruker DPX 200», масс-спектрометр «Trace DSQII» и дифрактометр «Smart Apex»;

**теория** построена на достоверных, воспроизводимых данных синтезов и физико-химических исследований хромоорганических соединений и согласуется с опубликованными экспериментальными результатами;

**идея базируется** на анализе литературных данных по синтезу гетероциклических соединений, а также аренхромтрикарбонильных комплексов и накопленном к настоящему времени на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) ННГУ им. Н.И. Лобачевского опыте работы в области органического и металлоорганического синтеза;

**использовано** сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о реакции конденсации как метода синтеза гетероциклических соединений;

**установлено**, что результаты, полученные автором по синтезу аренхромтрикарбонильных производных 1,3-оксазолидинов, тетрагидро-1,3-оксазинов и дигидро-3,1-бензоксазинов и их строение соответствуют общим принципам элементоорганической химии;

**использованы** современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы SciFinder, Reaxys, Espacenet и базу данных ScienceDirect.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных,

планировании и проведении синтезов, описанных в экспериментальной части, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: 1). В случае взаимодействия 2,3-дифенильных производных 1,3-оксазациклоалканов для более полной картины следовало бы привести данные по распределению зарядов в этих процессах и направлению взаимодействия реагентов с помощью квантово-химических расчетов; 2). В докладе упоминается о потенциальной возможности использования полученных комплексов в медицине, однако, в экспериментальной части нет данных, касающихся исследования биологической активности выделенных веществ.

Соискатель Аксенова Н.А. аргументировано ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы. Согласилась с тем, что квантово-химические расчеты и оценка биологической активности продуктов явились бы важными дополнениями к работе, что реализации их планируется в дальнейшей научной деятельности диссертанта, однако в рамках данной диссертационной работы не ставились такие задачи.

На заседании 22 сентября 2021 г. диссертационный совет принял решение за решение научной задачи по получению новых 1,3-оксазолидинов, 1,3-оксазинанов и дигидро-3,1-бензоксазинов и их  $\eta^6$ -(арен)хромтрикарбонильных комплексов методом конденсации аминспиртов с карбонильными соединениями, а также по реакции свободных гетероциклов с триамминхромтрикарбонилем, имеющей важное значение для развития органической химии гетероциклических соединений, присудить Аксеновой Н.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета,

дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 20,  
против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель

диссертационного совета

  
Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

  
Гущин Алексей Владимирович

22 сентября 2021 г.

