

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио Председателя Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктор экономических наук



Р.Р. Ахунов

«25» марта 2019 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Диссертационная работа на тему: «Каталитическая циклодимеризация 1,3,5,7-циклооктатетраена с 1,2-диенами и алкинами в бициклодекатри(тетра)ены, и их окислительные превращения» выполнена в Институте нефтехимии и катализа - обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

В период подготовки диссертации Газизуллина Гузель Фаритовна обучалась в очной аспирантуре Института нефтехимии и катализа Российской академии наук. С 2018 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ-кандидатов для фарминдустрии при ИНК РАН.

В 2014 году Газизуллина Гузель Фаритовна окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный университет экономики и сервиса» по квалификации «Инженер-эколог».

Справка об обучении, содержащая также сведения о сдаче кандидатских экзаменов, выдана 20 марта 2019 г. Федеральным государственным бюджетным научным учреждением Уфимским федеральным исследовательским центром Российской академии наук.

Научный руководитель – Дьяконов Владимир Анатольевич, доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией каталитического синтеза, и. о. директора Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Газизуллиной Г.Ф. является цельной, самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком профессиональном уровне, и отвечает критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

Личный вклад Газизуллиной Г.Ф. состоит в непосредственном участии в постановке задач исследования, анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей и апробации работы.

В рамках диссертационной работы автором изучено каталитическое [6π+2π]-циклоприсоединение 1,3,5,7-циклооктатетраена с 1,2-диенами, моно- и дизамещенными ацетиленами, и сопряженными 1,3-диенами различной структуры с получением ранее неописанных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов.

К числу важных достижений диссертанта также следует отнести разработку эффективного метода синтеза труднодоступных замещенных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов скелетной перегруппировкой бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты.

Достоверность полученных результатов

Высокая достоверность полученных результатов достигнута в результате применения для идентификации продуктов реакции и исходных веществ 1D и 2D спектроскопии ядерно-магнитного резонанса ^1H , ^{13}C , масс-спектрологии, ИК-спектроскопии.

Научная новизна полученных результатов

В работе впервые проведено $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение 1,2-диенов циклической и ациклической структуры к 1,3,5,7-циклооктатетраена, катализируемое четырехкомпонентной системой $\text{CoI}_2/\text{dppe}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$, приводящее к образованию замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена с высокими выходами (65–85%).

Впервые разработана эффективная каталитическая система $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{dppe}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$, позволяющая проводить $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов и 1,3-алкадиенов, в том числе функционально замещенных, к 1,3,5,7-циклооктатетраена с получением ранее неописанных O-, S-, N-, Hal-, Si-содержащих бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с выходами до 90%.

Впервые осуществлена реакция скелетной перегруппировки бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов под действием м-хлорнадбензойной кислоты с получением практически значимых замещенных бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов с выходами 65–85%.

Впервые осуществлен синтез полициклических оксирановых соединений на основе реакции эпоксицирования бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]гептадека-2,12,14,16-тетраена и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов избытком м-хлорнадбензойной кислоты.

В результате проведенных исследований обнаружена высокая противоопухолевая активность *in vitro* синтезированных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов, что открывает перспективы использования в качестве ключевых прекурсоров в синтезе лекарственных соединений.

Практическая значимость и ценность результатов

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке эффективных препаративных способов синтеза ранее труднодоступных

бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов, трицикло[9.4.2.0^{2,10}]-гептадека-2,12,14,16-тетраена, бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолов и полициклических оксирановых соединений, представляющих значительный интерес в качестве исходных мономеров для получения ценных биологически активных соединений и на их основе лекарственных препаратов.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

По материалам диссертации опубликовано 12 научных трудов, из них 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации, и тезисы 7 докладов в сборниках материалов конференций.

Список статей:

1. Dyakonov, V. A. Cobalt(I)-catalyzed $[6\pi+2\pi]$ -cycloadditions of 1,2-dienes to 1,3,5,7-cyclooctatetraene / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, **G. F. Gazizullina**, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev // Tetrahedron Lett. – 2015. – V. 56. – P. 2005-2007.
2. Дьяконов, В. А. Первый пример $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену, катализируемого соединениями Co(I) / В. А. Дьяконов, Г.Н. Кадикова, **Г.Ф. Газизуллина**, У. М.Джемилев // Изв. АН, Сер. хим. – 2016. - № 1. – С. 200-202.
3. Dyakonov, V. A. Cobalt-Catalyzed $[6+2]$ Cycloaddition of Alkynes with 1,3,5,7-Cyclooctatetraene as a Key Element in the Direct construction of Substituted Bicyclo[4.3.1]decanes / V. A. Dyakonov, G. N. Kadikova, L. U. Dzhemileva, **G. F. Gazizullina**, I. R. Ramazanov, U. M. Dzhemilev // J. Org. Chem. – 2017. – V. 82(1). – P. 471-480.
4. D'yakonov, V. A. Oxidative skeletal rearrangement of bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraenes to bicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-triene-7,10-diols and study of the antitumor activity of the products in vitro / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, L. U. Dzhemileva, **G. F. Gazizullina**, M. M. Unusbaeva, U. M. Dzhemilev // Tetrahedron. – 2018 – V. 74. – № 30. – P. 4071-4077.
5. D'yakonov, V. A. Cobalt(I)-Catalyzed Cycloaddition of Functionally Substituted Alkynes and 1,3-Diynes to 1,3,5,7-Cyclooctatetraene in the Synthesis of Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraenes / V. A. D'yakonov, G. N. Kadikova, **G. F.**

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

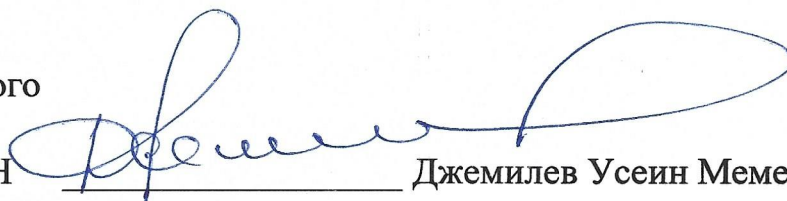
Диссертация Газизуллиной Г.Ф. соответствует паспорту научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, а именно пунктам: 1. «Выделение и очистка новых соединений»; 2. «Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования».

Диссертация «Каталитическая циклодимеризация 1,3,5,7-циклооктатетраена с 1,2-диенами и алкинами в бициклодекатри(тетра)ены, и их окислительные превращения» Газизуллиной Гузель Фаритовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 30 человек. Результаты голосования: «за» – 30 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 1 от 4 марта 2019 г.

Председатель объединенного
семинара ИНК РАН,
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН



Джемилев Усеин Меметович

Секретарь объединенного
семинара ИНК РАН,
к.х.н., доцент



Савченко Римма Гафуровна