

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 6.12.2024 г. №11

О присуждении Исаевой Анастасии Олеговне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фосфорсодержащие тиосемикарбазиды и карбазиды как прекурсоры для получения новых 1,2,4-триазолов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 27.09.2024 г., протокол заседания №8, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 12.03.2010 г. №426-154 (приказом Минобрнауки России от 15.02.2013 г. №75/нк совет признан соответствующим действующему «Положению о совете....»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 3.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защита диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Исаева Анастасия Олеговна, 28 апреля 1996 года рождения, в 2020 г. окончила магистратуру ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология. В период подготовки диссертации (с 01.10.2020 г. по 30.09.2024 г.) являлась аспирантом очной формы обучения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», освоила программу подготовки научно-педагогических кадров по направлению 04.06.01 Химические науки. В настоящее время Исаева Анастасия Олеговна работает на кафедре органической химии имени академика А.Е. Арбузова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» в должности ассистента.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии имени академика А.Е. Арбузова ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Гаврилова Елена Леонидовна, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра органической химии имени академика А.Е. Арбузова, заведующий.

Официальные оппоненты:

Бурилов Владимир Александрович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования (ФГАОУ ВО) «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, кафедра органической и медицинской химии, доцент,

Смолобочкин Андрей Владимирович, кандидат химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного

учреждения науки (ФГБУН) «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», лаборатория элементоорганических соединений им. А.Н. Пудовика, старший научный сотрудник, – дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург** – в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой органической химии, доктором химических наук, профессором Тришиным Юрием Георгиевичем и утвержденном Первым проректором ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», доктором технических наук Луканиным Павлом Владимировичем, указала, что диссертация по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций является завершенной, самостоятельно выполненной квалификационной научной работой, в которой решена важная задача по разработке методов синтеза новых соединений, сочетающих в своем составе гетероциклическую структуру (1,2,4-триазол, 1,3,4-тиадиазол и оксатиазолидины) и фосфорсодержащую группу (дифенилфосфинильный фрагмент). Полученные соединения обладают потенциальной биологической активностью и могут быть использованы в качестве лигандов для комплексообразования. Диссертационная работа Исаевой Анастасии Олеговны «Фосфорсодержащие тиосемикарбазиды и карбазиды как прекурсоры для получения новых 1,2,4-триазолов» удовлетворяет требованиям ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, в действующей редакции), соответствует паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия по п. 1. «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 7 «Выявление закономерностей типа

«структура – свойство». Исаева Анастасия Олеговна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 14 работ общим объемом 4,31 печатных листа (авторский вклад 80%), из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 6 статей. В работах предложен альтернативный способ получения гидразидов дифенилфосфинилкарбоновых кислот, приведена информация по синтезу фосфорсодержащих (тио)семикарбазидов и определены их синтетические возможности в реакциях гетероциклизации в различных средах.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, заимствованный материал без ссылок на автора и(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Isaeva, A.O.** Reaction of diphenylphosphinal formic acid hydrazide with isothiocyanates / A.O. Isaeva, I.A. Krutov, R.N. Burangulova, D.K. Komunaroova, A.I. Samigullina, E.L. Gavrilova // Russ. J. Gen. Chem. – 2023. – V. 93. – P. S463-S471.

2. Samigullina, A.I. Polymorphism in N4-ethyl-N1-(diphenylphosphoryl)acetyl-thiosemicarbazide crystals / A.I. Samigullina, **A.O. Isaeva**, D.K. Komunaroova, R.N. Burangulova, E.L. Gavrilova, D.V. Zakharychev, A.T. Gubaidullin // J. Struct. Chem. – 2024. – V. 65, № 3. – P. 596-609.

3. Патент 2814311 C1 Способ получения гидразида дифенилфосфинилуксусной кислоты / Е.Л. Гаврилова, Р.Н. Бурангулова, И.А. Крутов, **А.О. Исаева**, Д.К. Комунарова; заявитель и патентообладатель Казанский национальный исследовательский технологический университет; заявл. 28.07.2023; опубл. 28.02.2024, Бюл. № 7.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от:

1. Заведующего кафедрой органической и медицинской химии Хими-

ческого института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (г. Казань), д.х.н., профессора **Стойкова И.И.**; отзыв положительный, имеются замечания: 1. С чем автор связывает низкий выход продукта 12.2б по сравнению с другими продуктами 12.2а, в-е (схема 7)? 2. На схеме 9 не представлены реакции с соединениями 2.2. Если это связано с тем, что реакции не привели к получению продуктов, как автор объясняет, с чем это связано? 3. Каким образом природа заместителя у терминального атома азота тиосемикарбазидов 2.1 обуславливает различное протекание реакции по различным путям?

2. Заведующего кафедрой органической химии и химии нефти ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», д.х.н., профессора **Кошелева В.Н.**; отзыв положительный, имеются замечания: 1. Из схемы 9 неясно, выделялись ли продукты 14а, б, г, д. Также на схеме 9 не указано, проводилась ли гетероциклизация тиосемикарбазидов 2.2 и этилбромacetата, хотя в тексте автореферата об этом говорится. 2. Автор показывает, что при взаимодействии соединений 2.1 с ациклическим заместителем у терминального атома азота в реакционной смеси наблюдается смесь продуктов 13 и 14. С чем автор связывает отсутствие тиазолидин-3-онов 13 в случае циклизации соединений 2.1в, е, содержащих циклогексильный и фенильный заместители?

3. Ведущего научного сотрудника лаборатории химии каликсаренов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», д.х.н., доцента **Соловьевой С.Е.**; отзыв положительный, без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по

проблематике, связанной с темой диссертации, компетентностью в области органической химии, опытом работы и способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» – широко известна своими достижениями в области органической химии. Результаты исследований в данной области отражены в публикациях сотрудников в рецензируемых российских и международных изданиях. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– *выявлены* особенности реакции гетероциклизации фосфорилированных тиосемикарбазидов в различных средах; ацилтиосемикарбазиды в водно-щелочной среде гетероциклизуются в 1,2,4-триазолтионы, формилтиосемикарбазиды подвергаются расщеплению Р–С связи с образованием 5-тиоксо-1,2,4-триазаолидин-3-онов, в кислой среде фосфорилированные ацилтиосемикарбазиды и формилтиосемикарбазиды образуют фосфорсодержащие тиадиазолы;

– *обосновано* влияние строения дифенилфосфинилацилтиосемикарбазида на протекание реакции с этилбромацетатом, приводящей к образованию структурных изомеров новых фосфорилированных оксатиазолидинов;

– *установлено* влияние фосфорсодержащего фрагмента в дифенилфосфинилацил(формил)семикарбазидах на NH кислотные свойства второго атома азота гидразидной группы, благодаря которым образуются неизвестные ранее фосфорилированные бисмочевины.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– *предложен новый* метод получения гидразидов дифенилфосфинилкар-

боновых кислот, основанный на реакции фосфиноксида с триметилхлорсиланом и дальнейшем взаимодействии с эфирами галогензамещенных карбоновых кислот.

– предложена методика синтеза новых фосфорсодержащих ацил(формил)тиосемикарбазидов, ацил(формил)семикарбазидов и бисмочевин реакцией фосфорилированных гидразидов муравьиной и уксусной кислот с изо(тио)цианатами;

– расширены представления о методах гетероциклизации ацил(формил)тиосемикарбазидов, содержащих дифенилфосфинильный фрагмент.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что:

– синтезированы обладающие потенциальной биологической активностью новые фосфорсодержащие ацил(формил)тиосемикарбазиды и гетероциклы на их основе: 1,2,4-триазолы, 1,3,4-тиадиазолы и оксатиазолидины; новые фосфорсодержащие ацил(формил)семикарбазиды и бисмочевины;

– предложен и запатентован новый способ получения гидразидов дифенилфосфинилуксусной(муравьиной) кислот, являющихся перспективными платформами для создания биологически активных субстанций.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– установлено соответствие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике;

– показана воспроизводимость результатов исследования;

– результаты работы обоснованы, достоверны и получены на сертифицированном оборудовании с использованием современных физико-химических методов исследования (ИК-, ЯМР-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ).

Диссертация написана соискателем самостоятельно. **Личный вклад соискателя** состоит в обсуждении целей и задач исследования, поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, выборе и обосновании методик экс-

перимента, планировании, непосредственном выполнении, участии в обсуждении полученных результатов, формулировании научных выводов, участии в создании и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель ответила на вопросы, задаваемые ей в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции).

На заседании 6 декабря 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Исаевой Анастасии Олеговне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия за решение актуальной научной задачи по разработке методов синтеза новых фосфорсодержащих тиосемикарбазидов и семикарбазидов и на их основе новых фосфорилированных азотсодержащих гетероциклических структур, являющихся перспективными платформами для создания биологически активных субстанций.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки), участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 19, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
24.2.312.03



Улитин Николай Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.03

Нуруллина Наталья Михайловна

06.12.2024 г.