

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.377.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 08 сентября 2026 г. № 11

о присуждении Вострухиной Светлане Юрьевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Катализируемые комплексами переходных металлов восстановительная реакция Хека и каскадные превращения в синтезе азагетеро- и полициклических соединений» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 30.06.2026 г. (протокол заседания № 7) диссертационным советом 24.2.377.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Вострухина Светлана Юрьевна, 8 октября 1999 года рождения, в 2022 году с отличием окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», в период с 2022 по 2026 гг. обучалась в очной аспирантуре ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по научной специальности 1.4.3 Органическая химия.

В период подготовки диссертации с 2022 по 2025 г. работала в должности инженера НИС кафедры «Органическая химия», с 2025 года и по настоящее время – в должности младшего научного сотрудника. С 2026 г. по настоящее время работает в должности старшего преподавателя кафедры «Органическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена на кафедре «Органическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Резников Александр Николаевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Органическая химия» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты: **Боярский Вадим Павлович**, д.х.н., профессор кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет", г. Санкт-Петербург; **Абель Антон Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»**, г. Рязань, в своем положительном отзыве, подписанном к.х.н., заведующим кафедрой химии Жегловым Сергеем Викторовичем, д.х.н., профессором, профессором кафедры химии Гавриловым Константином Николаевичем и утвержденном ректором, к.п.н. Боковым Дмитрием Александровичем, указала, что тематика работы является актуальной и представляет интерес в области синтеза азагетеро- и полициклических соединений и поиска соединений с различными типами биологической активности, что делает ее практически значимой.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала – 2.82 печатных листа, из них 0.752 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. **Вострухина, С.Ю.** Катализируемая палладием циклизация *N*-(2-иодфенил)акриламидов и гидрофосфорильных соединений в присутствии лигандов (*R,R*)-DIOP и (*S*)-Monophos / С.Ю. Вострухина, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин // Изв. АН, сер. хим. – 2024. – Т. 73. – С. 2701–2707.
2. Reznikov, A.N. Reductive Heck cyclization and functionalization of 5-bromohomoadamant-4-ene carboxamide derivatives: The route to homoadamantene annulated heterocycles / A.N. Reznikov, **S.Yu. Vostruhina**, Yu.N. Klimochkin // Tetrahedron Lett. – 2025. – V. 155. – 155431.
3. **Вострухина, С.Ю.** Энантиоселективная восстановительная реакция Хека адамантилзамещенных енонов / С.Ю. Вострухина, В.П. Попков, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин // Журн. орг. химии. – 2026. – Т. 62. – № 6. – С. 810–817.

На диссертацию и автореферат поступило 8 положительных отзывов:

1. Отзыв ведущей организации. Замечания: 1. Отсутствует название Литературного обзора, озаглавлены только его подразделы. 2. Было бы интересно сравнить результативность катализаторов на основе производных *транс*-1,2-диаминоциклогексана с таковой для аналогов на базе другого популярного вицинального диаминна – 1,2-дифенилэтилендиаминна. 3. Комплексы палладия на основе вицинальных диаминов заявлены автором в числе объектов исследования. Однако они явно оказались слабым звеном работы. Так, в тексте диссертации им уделено буквально три страницы, а ряд моментов их строения обсуждаются поверхностно. В частности, для подтверждения формирования димерной солевой формы можно было бы привлечь данные ЯМР методом DOSY и мягкой масс-спектрометрии, а также циклической вольтамперометрии. При этом на Схеме 4 на стр. 84 очевидно допущена опечатка, поскольку исходный комплекс $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ является *транс*-изомером (см. 10.1002/047084289X.rn00908). 4. Многие положения как в Литературном обзоре, так и в Обсуждении результатов подаются очень скупой, по-видимому, предполагается, что читатели в курсе проблематики данной области. Хотелось бы видеть более детальное рассмотрение механизмов процессов и роли соответствующих лигандов. 5. Желательно узнать больше экспериментальных подробностей о постулируемом в диссертации каталитическом цикле с участием диаминовых комплексов палладия. В частности, как фиксировалось формирование наночастиц и кластеров палладия? 6. В работе обсуждается значительный массив

полученных автором различных каталитических результатов. Было бы полезным добавить в текст диссертации и автореферата сводную таблицу для лучших из них – отдельно скомпоновав достигнутые с участием фосфорсодержащих и, отдельно, азотсодержащих лигандов. 7. Информативность диссертации, несомненно, увеличилась бы при наличии в ней Приложения с копиями ключевых спектров ЯМР и ВЭЖ-хроматограмм.

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Боярского В.П.

Замечания: 1. При обсуждении механизма асимметрической индукции с участием вицинальных диаминов автор опирается на предположение о сохранении конформации комплекса в растворе. Насколько обоснованным является перенос данных РСА кристаллической фазы на раствор, учитывая, что автором же были зафиксированы конформационные изменения в ДМФА? Не могли бы эти равновесные процессы влиять на энантиоселективность? 2. Вторая группа вопросов также связана со структурными особенностями этих комплексов. Насколько важно наличие двух бензильных заместителей? Какую роль они играют в работе катализатора? Изменится ли энантиомерная индукция, если один из заместителей заменить на алкильную группу? Какую структуру будет иметь комплекс, в котором один бензильный фрагмент содержит донорный заместитель, а другой — акцепторный? 3. Для циклизации бромциклоалкеновых субстратов потребовались высокие загрузки катализатора при использовании диаминных комплексов, в то время как фосфиновые катализаторы работали при 2-10 мол.%. С чем связана такая низкая активность азотных лигандов в случае алициклических амидов по сравнению с ароматическими субстратами? 4. В работе представлены великолепные результаты по энантиоселективности реакций деароматизации индолов (до 90% *ee*). Насколько критична для успеха реакции природа заместителя в каркасном фрагменте и можно ли распространить этот метод на другие каркасные системы? 5. Можно ли проводить бромирование производных *N*-ацетил-4-(адамантан-1-ил)анилина бромом, а не смесью бромида натрия с оксоном? 6. В разделе 3.2.2 в тексте синтеза альдегидов встречаются опечатки («гомаадаман», «диметилбиикло»).

3. Отзыв официального оппонента, к.х.н. Абея А.С. Замечания: 1. Утверждение о каталитической активности мономера и димера комплекса $[PdCl_2L_3]$ представляется не совсем корректным, так как катализ осуществляется комплексом Pd^0 . 2. Не указано, наблюдалась ли конверсия исходных соединений при попытке синтеза индолина **8a** в присутствии $Pd(dba)_2$ без добавки ацетата натрия? Если да, то какие наблюдались продукты? 3. В случае некоторых продуктов для определения энантиомерного избытка методом хиральной ВЭЖХ были синтезированы оптические антиподы. Возможно, было проще получить рацемат с использованием рацемических фосфинов (*rac*-BINAP) или PPh_3 . 4. В случае различных субстратов циклизации проводились при различных температурах (от 80°C до 140°C), однако не сказано, каким образом был сделан выбор на температуры в каждом случае. 5. В синтезе соединений **50** в качестве Pd-прекурсора использован хлорид палладия, известный своей плохой растворимостью. Возможно ли использовать растворимый $[PdCl_2(MeCN)_2]$? 6. В описании синтеза известных соединений не приведены ссылки их описание в литературе, не указаны литературные значения температур плавления. 7. В описании элементного анализа соединений **11a–11h**, которые выделены в виде гидрохлоридов, брутто-формулы и рассчитанные значения приведены без учета хлорид-аниона (стр. 180–183). 8. В тексте работы имеется несколько опечаток и неудачных терминов.

4. Отзыв к.х.н., ст. научного сотрудника Шепеленко К. Е. (Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва). Замечания: 1. В работе показано, что различные хиральные вицинальные диамины оказывают существенное влияние на энантио- и хемоселективность внутримолекулярной восстановительной реакции Хека. Предпринимались ли попытки распространить найденные каталитические закономерности на более широкий круг субстратов, не представленных в автореферате? 2. Для ряда превращений автор отмечает необходимость использования сравнительно высоких загрузок катализатора. Какие стадии каталитического цикла ограничивают эффективность процесса, и имеются ли предпосылки для снижения количества катализатора? 3. Одним из практических результатов работы является получение соединений, обладающих потенциальной

биологической активностью. Планируется ли дальнейшее исследование биологических свойств расширение подобных исследований? 4. На ряде схем автореферата не приведены выходы продуктов реакций. 5. В разделе «Апробация работы и публикации» указано, что результаты диссертационной работы опубликованы в двух научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus. Вместе с тем в списке публикаций автора приведены три статьи.

5. Отзыв д.х.н., доцента Салина А. В. (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", г. Казань). Без замечаний.

6. Отзыв к.х.н., доцента Обыденнова Д. Л. (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург). Замечания: 1. Какой механизм восстановительной реакции Хека и как на его основе можно объяснить региоселективность протекания превращений по двойной связи? 2. Наиболее реакционноспособными субстратами в соответствии с высокими выходами в исследуемых циклизациях являются производные гомоадамантиана. С чем связана такая высокая реакционная способность или причина в подавлении протекания побочных реакций?

7. Отзыв д.х.н., доцента Кинжалова М. А. (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет", г. Санкт-Петербург). Замечания: 1. В представленной работе используются высокие загрузки палладиевого катализатора, что соответствует низкому числу оборотов катализатора (TON до 10). В диссертации представлены данные по варьированию загрузки катализатора (от 10 до 1 мол.%) и проведён ртутный тест, однако их интерпретация неоднозначна. В связи с этим возникает вопрос: предпринимал ли автор попытки оптимизировать условия реакции с целью снижения загрузки катализатора? Проводились ли дополнительные исследования, направленные на изучение природы активных частиц и причин дезактивации катализатора в данных превращениях? 2. Особый интерес вызывает резкий рост энантиоселективности при использовании 15-краун-5. Традиционное определение этого реагента как катализатора межфазного переноса в данном случае

представляется недостаточным, так как влияние на ее свидетельствует о непосредственном воздействии на стадию энантиодетерминирующего шага. Считает ли автор возможным, что краун-эфир, связывая катион (например, Na^+), способствует формированию более «рыхлой» или, напротив, более структурированной ионной пары вокруг палладиевого центра? Каким образом, по мнению автора, изменение координационной сферы противоиона влияет на повышение энантиомерного избытка продукта?

8. Отзыв д.х.н., профессора Тришина Ю. Г. (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна", г. Санкт-Петербург). Замечание: Автору не удалось сформулировать обобщающие выводы и рекомендации о перспективах развития работы.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **установлено**, что производные циклогексан-1,2-диамина могут выступать в качестве хиральных индукторов в Pd-катализируемой внутримолекулярной восстановительной реакции Хека, обеспечивая энантиоселективность реакции до 80%. Установлено влияние заместителей на энантиоселективность реакции. Наибольшие энантиомерные избытки индолинов достигаются при использовании в качестве лиганда (1*R*,2*R*)-*N,N'*-бис(4-фторбензил)циклогексан-1,2-диамина.

- впервые **реализована** асимметрическая внутримолекулярная восстановительная реакция Хека с участием циклоалкенилбромидных субстратов (до 90% *ee*). Показано, что Pd-катализируемая циклизация непредельных амидов (1*R*,5*R*)-2-бром-6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-ен-3-карбоновой кислоты протекает диастереоселективно.

- **предложены** методы получения аннелированных гетероциклических производных гомоадамантана путем Pd-катализируемой восстановительной реакции Хека и каскадной реакции Хека / цианирования.

- впервые **проведена** энантио- и диастереоселективная восстановительная циклизация Хека / деароматизация, производных индола, содержащих гомоадамантеновый и 6,6-диметилбицикло[3.1.1]гепт-2-еновый фрагменты.

- **показано**, что внутримолекулярная восстановительная циклизация адамантилсодержащих енонов в присутствии генерируемого *in situ* комплекса Ni(0) с хиральным бис-оксазолиновым лигандом протекает с высокой энантиоселективностью (до 99% *ee*). Данная реакция служит удобным подходом к синтезу 3-адамантилзамещенных индан-1-онов.

- **разработан** подход к синтезу фосфорсодержащих оксиндолов на основе каскадной реакции *орто*-иоданилидов метакриловой и 2-фенилакриловой кислот и гидрофосфорильных соединений в присутствии каталитической системы PdCl₂/(*R,R*)-DIOP. Впервые показана возможность асимметрической индукции в данной реакции.

- **установлена** высокая антивирусная активность одного из аннелированных производных гомоадамантана в отношении вируса гриппа А (H1N1), а также способность некоторых из синтезированных производных гомоадамантана стимулировать потребление глюкозы и выработку лактата клетками линии HepG2.

Теоретическая значимость работы определяется полученными новыми данными по каталитическим свойствам комплексов палладия и никеля с азот- и фосфорсодержащими лигандами в восстановительной реакции Хека, реакционной способности различных субстратов, в том числе каркасного строения, что послужит дальнейшему развитию представлений о закономерностях Pd- и Ni-катализируемых реакций кросс-сочетания.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется тем, что предложена методология синтеза полициклических систем на основе внутримолекулярной восстановительной реакции Хека и родственных каскадных превращений. Разработанные в ходе исследования каталитические системы на основе доступных и недорогих

хиральных вицинальных диаминов открывают перспективы создания новых технологий энантиомерно чистых фармсубстанций. Плодотворность развития данного направления была продемонстрирована на примере синтеза нерацемических индолинов, представляющих интерес в качестве строительных блоков при создании новых лекарственных средств. Кроме того, предложены новые каталитические подходы к получению биологически релевантных гомоадамантан- и нопинан-аннелированных хиральных азотистых гетероциклов, а также производных, содержащих адамантановые и терпеновые фрагменты. В частности, одно из производных гомоадамантана демонстрирует высокую ингибирующую активность в отношении вируса гриппа А (H1N1) в сочетании с низкой цитотоксичностью.

Результаты работы могут быть использованы в других лабораториях, работающих в области органического синтеза и гомогенного металлокомплексного катализа. В частности, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва), в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом институте.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ЯМР-спектрометр JEOL JNM ECX-400, автоматический CHNS-анализатор EuroVector EA-3000, спектрометр Shimadzu IRAffinity-1, хромато-масс-спектрометр Finnigan Trace DSQ, спектрометры Bruker Ultraflex III MALDI-TOF/TOF и Agilent 6230 TOF LS/MS; прибор OptiMelt MPA100; Shimadzu Prominence LC-20AD (снабженном УФ-детектором) с использованием колонок ChiralpakAD-3 и Chiralpak AD-3R с неподвижной хиральной стационарной фазой, **теория построена** на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и современных методах квантово-химических расчетов и согласуется с общепринятыми теоретическими представлениями органической химии; **использовано** сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о реакции Хека; **установлено**, что результаты, полученные автором

при изучении восстановительной реакции Хека, не противоречат общепринятым теоретическим представлениям органической химии; **использованы** все доступные сведения из термодинамических, спектральных и физико-химических баз данных.

Личный вклад соискателя заключался в самостоятельном изучении и анализе литературных данных, выполнении экспериментальных исследований, интерпретации спектральных и физических характеристик полученных соединений. Для определения энантиомерного состава нерацемических продуктов автором разрабатывались методики ВЭЖХ анализа с использованием хиральной стационарной фазы. Результаты исследования были обобщены и оформлены в виде научных статей при непосредственном участии автора.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: существенных замечаний высказано не было.

Соискатель Вострухина С. Ю. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию, а также согласилась с рядом замечаний.

На заседании 08.09.2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Вострухиной С. Ю. ученую степень кандидата химических наук за развитие методов металлокомплексного катализа в органическом синтезе.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

08 сентября 2026 г.



Климочкин Юрий Николаевич

Ивлева Елена Александровна