

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета №101 от «19» февраля 2025 г.

О присуждении Кулюхиной Дарье Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Катализ соединениями меди и палладия в синтезе (гетеро)арилпроизводных аминов, ди- и полиаминов» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите диссертационным советом протокол № 99а от 18 декабря 2024 г.

Соискатель Кулюхина Дарья Сергеевна родилась 28 октября 1996 года. В 2020 поступила в очную аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», которую успешно окончила в 2024 году.

Соискатель в настоящее время работает в должности лаборанта на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: Аверин Алексей Дмитриевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

1. Стужин Павел Анатольевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
2. Любимов Сергей Евгеньевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»,
3. Самет Александр Викторович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории медицинской химии ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области исследования каталитических систем; синтеза и исследования флуоресцентных

сенсоров, в том числе макроциклической структуры, а также наличием большого количества публикаций в ведущих российских и международных научных изданиях по вопросам, близким к проблематике диссертационной работы.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе 8 по теме диссертации, из них 8 статей, в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным.

1. Кулюхина Д.С., Якушев А.А., Малышева А.С., Аверин А.Д., Белецкая И.П. Аминирование по Чану–Ламу в синтезе N,N'-диарилпроизводных диаминов и оксодиаминов // Журнал органической химии – 2022 – Т.58. – № 12. – С. 1345-1353. **ИФ = 0.946 (РИНЦ)**. Объем 0.58 п.л. вклад автора 40%.

[Kuliukhina D.S., Yakushev A.A., Malysheva A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P. Synthesis of N,N'-diaryl diamines and oxadiazines via Chan-Lam amination // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2022. – V. 58. – № 12. – P. 1752-1758. **JIF = 0.8 (Web of Science)**]. Объем 0.58 п.л. Личный вклад автора 40%.

2. Кулюхина Д.С., Аверин А.Д., Панченко С.П., Абель А.С., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Correia Carlos R.D., Белецкая И.П. CuI и наночастицы меди в каталитическом аминировании 2-галогенпиридинов // Журнал органической химии. - 2022. – Т.58. – № 2. – С. 117-126. **ИФ = 0.946 (РИНЦ)**. Объем 0.63 п.л. Личный вклад автора 50%.

[Kuliukhina D.S., Averin A.D., Panchenko S.P., Abel A.S., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Correia C.R.D., Beletskaya I.P. CuI and Copper Nanoparticles in the Catalytic Amination of 2-Halopyridines // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2022. – V.58. – № 2. – P. 167-174. **JIF = 0.8 (Web of Science)**]. Объем 0.63 п.л. Личный вклад автора 50%.

3. Murashkina A.V., Kuliukhina D.S., Averin A.D., Abel A.S., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Correia Carlos R.D., Beletskaya I.P. A comparison of homogeneous and heterogeneous copper catalyzed arylation of amines // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. – № 1. – P. 91-93. **JIF = 1.8 (Web of Science)**. Объем 0.37 п.л. Личный вклад автора 40%.

4. Кулюхина Д.С., Малышева А.С., Аверин А.Д., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Исследование N-арилрования адамантансодержащих аминов в условиях реакции Чана–Лама // Журнал органической химии – 2023. – Т.59. – № 12. – С. 1626-1636. **ИФ = 0.946 (РИНЦ)**. Объем 0.83 п.л. Личный вклад автора 50%.

[Kuliukhina D.S., Malysheva A.S., Averin A.D., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. Chan–Lam N-Arylation of Adamantane-Containing Amines // Russian Journal of Organic Chemistry – 2023. – V.59 – № 12. – P. 2107-2116. **JIF = 0.8 (Web of Science)**]. Объем 0.83 п.л. Личный вклад автора 50%.

5. Кулюхина Д.С., Аверин А.Д., Абель А.С., Малошицкая О.А., Савельев Е.Н., Орлинсон Б.С., Новаков И.А., Белецкая И.П. Катализ соединениями меди в образовании N-нафтил- и N-хинолинилпроизводных адамантансодержащих аминов // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2023. - Т.72. - №11. - С. 2612-2614. **ИФ = 1.406 (РИНЦ)**. Объем 1.08 п.л. Личный вклад автора 55%.

[Kuliukhina D.S., Averin A.D., Abel A.S., Maloshitskaya O.A., Savelyev E.N., Orlinson B.S., Novakov I.A., Beletskaya I.P. Copper catalysis in the synthesis of N-naphthyl and N-quinolinyl derivatives of adamantane-containing amines // Russian Chemical Bulletin – 2023. – V.72 – № 11. – P. 2612-2623. **JIF = 1.7 (Web of Science)**]. Объем 1.08 п.л. Личный вклад автора 55%.

6. Averin A.D., Panchenko S.P., Murashkina A.V., Fomenko V.I., Kuliukhina D.S., Malysheva A.S., Yakushev A.A., Abel A.S., Beletskaya I.P. Recent Achievements in the Copper-Catalyzed Arylation of Adamantane-Containing Amines, Di- and Polyamines // *Catalysts* – 2023. – V.13. – № 5. – P. 831. **JIF = 3.8 (Web of Science)**. Объем 1.2 п.л. Личный вклад автора 20%.
7. Kuliukhina D.S., Chernichenko N.M., Averin A.D., Abel A.S., Maloshitskaya O.A., Beletskaya I.P. Macrocyclic Compounds Comprising Tris(3-Aminopropyl)Amine Units and Fluorophore Moieties: Synthesis and Spectroscopic Studies in the Presence of Metal Salts // *Chemosensors*. – 2023. – V.11. – № 3. – P. 186. **JIF = 3.7 (Web of Science)**. Объем 1.31 п.л. Личный вклад автора 50%.
8. А. С. Борисова, Д. С. Кулюхина, А. С. Малышева, А. В. Мурашкина, А. Д. Аверин, В. В. Бергун, В. И. Исаева, Е. Н. Савельев, И. А. Новаков, И. П. Белецкая. Медьсодержащие металл-органические координационные полимеры — катализаторы реакций аминирования арилиодидов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2024. – Т.73. – № 12. – С. 3567-3577. **ИФ = 1.406 (РИНЦ)**. Объем 1.03 п.л. Личный вклад автора 30%.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов, все положительные.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Реакция Чана-Лама успешно использована для N-арилирования ряда оптически активных аминов п-толилборной и нафталин-2-борной кислотами, выходы целевых продуктов составили от 50 до 99%, что в ряде случаев превзошло результаты, полученные при использовании Pd-катализируемого аминирования соответствующих арилгалогенидов. Для введения хинолиновых фрагментов в оптически активные амины более эффективными, чем реакции Чана-Лама, оказалось медь- и палладий-катализируемое аминирование соответствующих бромпроизводных.
- Продемонстрирована возможность получения N,N'-ди(п-толил)производных линейных диаминов и оксадиаминов, а также N,N'-динафт-2-ил- и N,N'-дихинолин-6-илпроизводных оксадиаминов в условиях реакции Чана-Лама и медь-катализируемого аминирования. С другой стороны, синтез N,N',N''-трихинолинилзамещенных разветвленных тетрааминов (трис(2-аминоэтил)амин и трис(3-аминопропил)амин) осуществлен с высокими выходами (более 90%) в условиях Cu- и Pd-катализируемого аминирования.
- Впервые палладий-катализируемой макроциклизацией синтезированы макроциклические соединения, содержащие структурные фрагменты трис(3-аминопропил)амин, оксадиаминов и флуорофорные группы (дансиламид и хинолин). Данные соединения характеризуются наличием дополнительного хелатирующего экзоциклического 3-аминопропильного заместителя. В целях детектирования хиральных соединений получены производные триаза- и тетраазамакроциклов, несущие флуорофорные и хиральные заместители.
- С помощью спектроскопии УФ, флуоресценции и ЯМР показано, что ряд полученных соединений может быть предложен для дальнейшего исследования в качестве оптических хемосенсоров или молекулярных проб на такие катионы металлов как Zn(II),

Cu(II), Al(III), Pb(II), Hg(II). Для некоторых комплексов установлена стехиометрия и рассчитаны константы устойчивости, выявлены факторы, влияющие на детектирующую способность соединения в связи со строением его рецепторного и аналитического фрагмента.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Реакция Чана-Лама может быть успешно использована для синтеза *N*-(гетеро)арилпроизводных адамантансодержащих аминов.
- Галогенпроизводные пиридина, нафталина и хинолина эффективно взаимодействуют с адамантансодержащими аминами в присутствии соединений меди в условиях гомогенного и гетерогенного катализа.
- Медьсодержащие металл-органические координационные полимеры (Cu-МОКП) могут быть использованы в качестве катализаторов образования связи C(sp²)-N.
- Для введения нафтильных и хинолиновых заместителей в оптически активные амины может быть использовано аминирование соответствующих арилборных кислот по Чану-Ламу и медь-катализируемое аминирование арилгалогенидов.
- Образование *N,N'*-ди(гетеро)арилпроизводных линейных диаминов и оксadiaминов осуществляется в условиях реакции Чана-Лама и медь-катализируемого аминирования.
- Синтез *N,N',N''*-три(гетеро)арилзамещенных разветвленных тетрааминов (трис(2-аминоэтил)амин и трис(3-аминопропил)амин) может быть проведен в условиях Cu- и Pd-катализируемого аминирования.

На заседании 19.02.2025 года диссертационный совет принял решение присудить Кулюхиной Дарье Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 Органическая химия - 7 человек, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 14, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Председатель совета, д.х.н., проф.,
академик РАН

Белецкая И.П.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.

24 февраля 2025 года.