

УТВЕРЖДАЮ



/ С. В. Аплонов/

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Диссертация Шестакова Александра Николаевича «Циклоизомеризация орто-алкинил((гет)арил)пиридинов и пиrimидинов как способ синтеза конденсированных азотистых гетероциклов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия» выполнена на кафедре органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

В период подготовки диссертации соискатель, Шестаков Александр Николаевич, обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки» с 01.09.2013 по настоящее время. В 2013 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» по направлению подготовки «02.01.00 Химия».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2017 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель - Кузнецов Михаил Анатольевич, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Интерес к производным бензо[*h*]хинолина, бензо[*c*]акридина и бензо[*f*]хиназолина обусловлен как их разнообразной биологической активностью, так и полезными биологическими и физико-химическими свойствами их комплексов. Помимо этого, появившиеся в последние годы патентные заявки по использованию производных бензо[*f*]хиназолина в качестве составляющих органических электролюминесцентных устройств, демонстрируют возможности практического использования в технике этих конденсированных гетероциклов. Существует несколько общих стратегий формирования упомянутых полициклических систем, одна из которых, циклоизомеризация, отличается таким важным для практического применения качеством, как атом-экономичность. В последние годы появились многочисленные работы по ее применению в отношении *ортого*-конденсированных карбоциклов и только в самое последнее время начали появляться публикации по циклоизомеризации гетероциклических субстратов. К гетероциклам ряда бензо[*h*]хинолина, бензо[*c*]акридина и бензо[*f*]хиназолина упомянутая стратегия ранее не применялась. В связи с этим, исследование циклоизомеризации *ортого*-алкинил((гет)арил)-пиридинов и пиrimидинов как нового подхода к синтезу *ортого*-конденсированных азотистых гетероциклов ряда бензо[*h*]хинолина, бензо[*c*]акридина и бензо[*f*]хиназолина, которому посвящена представленная диссертационная работа, является актуальным.

Заявленная в работе цель исследования, которая заключалась в создание нового способа сборки трех азотсодержащих трициклических систем, достигалась решением следующих задач:

- а) разработка и оптимизация методик синтезов *ортого*-алкинил((гет)арил)пиридинов, хинолинов и пиrimидинов;
- б) оптимизация условий электрофильной и металл-катализируемой циклоизомеризации моногетероциклических субстратов;
- в) изучение влияния электронных и пространственных факторов на циклоизомеризацию *ортого*-алкинил(арил)пиридинов и пиrimидинов, определение границ применимости этой реакции как препаративного метода получения конденсированных азотистых гетероциклов.

Новизна наиболее существенных научных результатов заключается в том, что впервые проведено сравнение возможностей и эффективностей электрофильной и металл-катализируемой циклоизомеризации *ортто*-алкинил(арил)пиридинов, хинолинов и пиrimидинов, в результате чего предложены конкретные и эффективно работающие методики циклоизомеризации *ортто*-алкинил(арил)-пиридинов, хинолинов и пиrimидинов как с интернальной, так и терминальной тройной связью. Кроме того, выявлены факторы, способные осложнить протекание желаемой 1,6-циклоизомеризации, к которым можно отнести наличие метокси-группы или атома галогена в *пара*-положении арильного заместителя субстрата или наличие воды в реакционной смеси.

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективных способов формирования бензо[*h*]хинолиновой, бензо[*c*]акридиновой и бензо[*f*]хиназолиновой систем циклоизомеризацией *о*-алкинил(арил)пиридинов, хинолинов и пиrimидинов как с арилзамещенной, так и терминальной тройной связью. Предложенные на основании полученных экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов механизмы наблюдаемых превращений послужат основой для применения данной стратегии в синтезе других азотистых полициклических систем.

Сформулированные выводы адекватно отражают результаты проведенного исследования, достоверность которых не вызывает сомнений и обусловлена грамотным использованием современных физико-химических методов исследования вещества: спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, дифракционных методов и УФ спектроскопии.

Личный вклад автора состоял в активном участии в постановке целей и задач работы, в поиске, анализе и систематизации литературных данных, в планировании эксперимента, в получении экспериментальных данных, в интерпретации полученных результатов, а также в подготовке докладов для конференций и написании статей по теме исследования. Основная часть работы, представленной в диссертации, выполнена соискателем самостоятельно. Требования пункта 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842, в работе соблюдены.

Основные результаты исследования были представлены на 4 международных и всероссийских конференциях и опубликованы в 3 статьях и тезисах 4 докладов.

Цели и задачи работы, объекты исследования и методология экспериментов, трактовка и обработка результатов соответствуют специальности 02.00.03 – «Органическая химия». Работа оформлена с соответствии с общепринятыми правилами, грамотно и логично изложена, и убедительно демонстрирует высокую квалификацию автора. Основные научные результаты опубликованы с полным выполнением требований пунктов 11 и 13 вышеупомянутого «Положения».

На основании вышеизложенного экспертная группа заключает:

Диссертация Шестакова Александра Николаевича «Циклоизомеризация орто-алкинил((гет)арил)пиридинов и пиrimидинов как способ синтеза конденсированных азотистых гетероциклов» рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Проект заключения принят на заседании экспертной группы, сформированной решением директора института от 05.12.2017 № 91-04-40 в составе 3 чел.

Председатель экспертной группы:

доктор химических наук, профессор Новиков Михаил Сергеевич

Члены экспертной группы:

доктор химических наук, профессор, Васильев Александр Викторович
доктор химических наук, профессор, Николаев Валерий Александрович.

Присутствовало на заседании 3 чел. Результаты голосования: «за» - 3 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 1 от «12» декабря 2017 г.

Председатель экспертной группы

pfalz

Новиков Михаил Сергеевич,
доктор химических наук, профессор

