

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.232.28 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 июня 2018 г. № 34.06-28-2-6

О присуждении Стукалову Александру Юрьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительное присоединение *N*-аминофталимида к сопряженным непредельным карбонильным соединениям и имидам как путь к 1,3-оксазолам, 1,2- и 1,3-диазолам» по специальности 02.00.03 – органическая химия – принята к защите 18 апреля 2018 года, протокол № 34.06-28-2-4, диссертационным советом Д 212.232.28 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9; приказ о создании совета № 765/нк от 05.11.2013.

Соискатель Стукалов Александр Юрьевич 1993 года рождения. В 2014 году закончил федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет». С 2014 года по настоящее время обучается в аспирантуре Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» по направлению подготовки научных работников 04.06.01 – химические науки. В настоящее время не работает.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель – доктор химических наук Кузнецов Михаил Анатольевич, профессор, заведующий кафедрой органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Официальные оппоненты:

1. Трушков Игорь Викторович, доктор химических наук, доцент, профессор факультета физико-математических и естественных наук ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» (Москва);
2. Макаренко Сергей Валентинович, доктор химических наук, доцент, декан факультета химии, и.о. заведующего кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» (Санкт-Петербург)

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), в своем положительном заключении, подписанном Платоновым Дмитрием Николаевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории химии diaзосоединений, указала, что проведенное исследование является весомым вкладом в развитие простых региоселективных методов синтеза замещенных 1,3-оксазолов, 1,2- и 1,3-диазолов. Также отмечается, что диссертационная работа, безусловно, обладает общей высокой научной ценностью, её результаты представляют теоретический и практический интерес. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения соответствует критериям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор — Стукалов Александр Юрьевич заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия. Текст автореферата, опубликованных статей в ведущих международных журналах и представление полученных результатов на конференциях в полном объеме передают содержание диссертационной работы. Соискатель имеет 6 опубликованных работ, в том числе, 6 работ по теме диссертации. Из них 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, включенных в систему цитирования Web of Science; кроме того, соискателем

опубликованы тезисы 3 докладов на всероссийских и международных конференциях. Объем публикаций по теме диссертации составляет 2,9 печатных листов. Все указанные публикации написаны в соавторстве, основной вклад принадлежит соискателю, который участвовал в формулировке задач исследования, выполнял экспериментальную часть исследования, а также принимал активное участие в интерпретации полученных результатов и написании текста публикаций. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Pankova, A. S. Synthesis of 2-(Hetero)aryl-5-(trimethylsilylethynyl)oxazoles from (Hetero)arylacrylic Acids / A. S. Pankova, A. Yu. Stukalov, M. A. Kuznetsov // Org. Lett. – 2015. – Vol. 17. – P. 1826–1829. IF = 6.732.
2. Stukalov, A. Pyrazoles and C-Imidoylaziridines through [4+1] Annulation and [2+1] Cycloaddition of 1-Azabuta-1,3-dienes with a Synthetic Equivalent of Phthalimidonitrene / A. Stukalov, V.V. Sokolov, V.V. Suslonov, M.A. Kuznetsov // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 2017. – P. 2587–2595. IF = 2.834.
3. Stukalov, A. Thermal Ring Expansion of 2-Sulfonylimidoyl-1-phthalimidiaziridines into N-Sulfonylimidazoles / A. Stukalov, V.V. Suslonov, M.A. Kuznetsov // Eur. J. Org. Chem. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1634–1645. IF = 2.834.

На диссертацию поступили положительные отзывы официальных оппонентов и ведущей организации. На автореферат поступило два положительных отзыва: от доктора химических наук, профессора, ведущего научного сотрудника ИрИХ им. А. Е. Фаворского СО РАН (Иркутск) Александра Юрьевича Рулёва; от доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (Ростов-на-Дону) Пожарского Александра Федоровича. При положительной оценке в целом в отзывах имеются следующие критические замечания:

1. По мнению ведущей организации, утверждать о разработке «нового *общего* метода синтеза азолов» можно с некоторой натяжкой, поскольку исследован все-таки ограниченный круг субстратов и протекающие реакции в ряде случаев сильно зависят от их структуры, хотя общее количество полученных соединений достаточно велико.

2. Ведущая организация отмечает, что снижение температуры реакции в случае окислительного присоединения *N*-аминофталимида к *N*-арилиминам халконов (раздел 2.4) благотворно сказалось бы на селективности процесса, поскольку эта реакция (судя по времени) протекает очень быстро.
3. При синтезе *N*-сульфолиминов автором был замечен факт изомеризации относительно двойной связи C=C (стр. 8). Изомеризация наблюдалась для производных, содержащих как донорный (метил), так и акцепторный заместитель (хлор). Почему-то их аналоги, содержащие иные донорные или акцепторные заместители, не проявили склонности к такой изомеризации. К сожалению, никакого объяснения этому явлению в автореферате не дано. (Рулёв А.Ю.)

На все критические замечания диссертант дал исчерпывающие ответы. Все остальные замечания носят рекомендательный характер и характер пожеланий.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты являются квалифицированными специалистами в области химии гетероциклических соединений, а ведущая организация является учреждением с широкой специализацией в области органической химии, в частности, в области химии малых циклов.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований:

1. Разработан новый метод синтеза 5-(триметилсилилэтинил)оксазолов, основанный на термоллизе 2-[3-(триметилсилил)пропиноил]азиридинов, полученных в три стадии из легко доступных акриловых кислот, бис(триметилсилил)ацетилена и *N*-аминофталимида.
2. Показано, что от соединений с 1-азадиеновым скелетом можно перейти как к 1-арилпиразолам, так и к 1-арилсульфолимидазолам. Определяющую роль в этом играет заместитель при атоме азота в исходных α,β -непредельных иминах.
3. Получен и охарактеризован широкий ряд ранее практически не исследованных 2-имидоил-1-фталимидоазиридинов.

4. Обнаружено, что термическое расширение цикла 2-сульфонилимидоил-1-фталимидоазиридинов сопровождается внутримолекулярной 1,3-миграцией сульфонильного заместителя от одного атома азота к другому и приводит к более термодинамически стабильным *N*-сульфонилимидазолам.
5. На основании анализа совокупности литературных и экспериментальных данных предложены возможные механизмы наблюдаемых превращений.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. В работе предложены новые удобные методы синтеза 5-(триметилсилилэтинил)оксазолов, *N*-сульфонилимидазолов и *N*-арилпиразолов на основе реакции окислительного присоединения *N*-аминофталимида к кроссопряженным алкенинонам и α,β -непредельным имидам и последующей электроциклизации генерируемых 1,5-диполей.
2. Результаты работы могут быть внедрены в практику академических учреждений и в учебные программы химических и биологических факультетов университетов и вузов Москвы, Екатеринбурга, Новосибирска, Санкт-Петербурга и др., а также на предприятиях страны.
3. Кроме этого, предложенные возможные механизмы наблюдаемых превращений могут быть использованы при разработке новых методов синтеза других азотсодержащих пятичленных гетероциклов на основе реакции окислительного аминоазиридинирования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что все они получены на современном сертифицированном оборудовании с привлечением современных физико-химических методов анализа вещества.

Личный вклад соискателя состоит в активном участии во всех этапах работы: в формулировке цели и задач исследования, в поиске, анализе и систематизации литературных данных, в планировании эксперимента, оптимизации условий проведения синтезов, выполненных по разработанным оригинальным методикам, получении исходных субстратов, установлении строения синтезированных соединений и подтверждении их чистоты с использованием совокупности со-

временных физико-химических методов анализа (1D и 2D-спектроскопия ЯМР на различных ядрах, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и др.), в интерпретации полученных результатов и формулировке выводов, а также в подготовке докладов и написании статей по теме исследования.

Диссертационным Советом сделан вывод о том, что диссертация Стукалова А.Ю. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой изучено окислительное присоединение *N*-аминофталимида к кросс-сопряженным алкенинам и α,β -непредельным имидам, разработаны новые методы синтеза 5-(триметилсилилэтинил)оксазолов, *N*-сульфонимидазолов и *N*-арилпиразолов, что существенно расширяет синтетические возможности органической химии в области химии гетероциклических соединений. Таким образом, диссертация соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842.

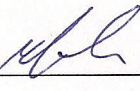
На заседании 21.06.2018 г. диссертационный совет Д 212.232.28 принял решение присудить Стукалову Александру Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 10 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящего в состав Совета, проголосовали: 14 – за, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Исполняющий обязанности

председателя

диссертационного совета


Новиков Михаил Сергеевич

Ученый секретарь

диссертационного совета


Сорокоумов Виктор Николаевич

21 июня 2018 года