

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 03 марта 2026 г. № 3

о присуждении Доброквашиной Анастасии Николаевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и химические трансформации непредельных пиридиниевых солей адамантанового ряда» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 23.12.2025 г. (протокол заседания № 16) 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 Доброквашина Анастасия Николаевна, 16 ноября 1998 года рождения, в 2021 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 2021 года по настоящее время обучается в очной аспирантуре ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль 1.4.3. Органическая химия.

В период подготовки диссертации с 2022 по 2025 г. работала в должности младшего научного сотрудника НИС кафедры «Органическая химия». С 2025 г и по настоящее время работает в должности старшего преподавателя кафедры «Органическая химия» федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – Климочкин Юрий Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Органическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет».

Официальные оппоненты: **Балова Ирина Анатольевна**, д.х.н., профессор, директор Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»; **Аксенов Николай Александрович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Органическая химия» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Северо-Кавказский федеральный университет", **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация – **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»**, г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном д.х.н., профессором кафедры органической химии Химического факультета Белоглазкиной Еленой Кимовной и утвержденном проректором, д.ф.-м.н., профессором, чл.-корр. РАН Федяниным Андреем Анатольевичем, указала, что тематика работы является актуальной и представляет интерес в области синтеза азотсодержащих гетероциклических 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 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах. Суммарный объем опубликованного материала – 7.48 печатных листа, из них 1.78 печатных листа – **личный вклад** автора.

Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных изданиях:

1. (Dobrokvashina) Bogdanova, A.N. Diene Salts of the Adamantane Series: Synthesis, Structure, and Chemical Transformations / A.N. Bogdanova

(Dobrokvashina), M.R. Baimuratov, Polyakova, P.A. V.A. Shiryayev, Y.N. Klimochkin // Asian J. Org. Chem. – 2024. – V. 13. – N 4. – e202300585.

2. (Dobrokvashina) Bogdanova, A.N. Diels-Alder reaction of 1-butadienyl pyridinium salts. a new approach to adamantane-based carbocyclic compounds / A.N. Bogdanova (Dobrokvashina), V.A. Shiryayev, M.R. Baimuratov, Y.N. Klimochkin // Tetrahedron. – 2025. – V. 188. – 134979.

3. (Dobrokvashina) Bogdanova, A.N. Synthesis of Pyridylcyclopropanes and Indolizines Based on Quaternized Substituted Styrylpyridines / A.N. Bogdanova (Dobrokvashina), E.A. Sokova, M.R. Baimuratov, O.A. Lodochnikova, Y.N. Klimochkin // Russ. J. Gen. Chem. – 2025. – V. 95. – N 10. – P. 2760–2780.

На диссертацию и автореферат поступило 5 положительных отзыва:

1. Отзыв ведущей организации. Замечания: 1. При прочтении диссертации не вполне ясно, вносит ли адамантановый фрагмент какие-то особенности в поведение пиридиновых солей. 2. Раздел 2.2.2: в обсуждении результатов указано (с. 102), что превращение соли **25a** в циклопропан **31a** происходит стереоспецифично, однако выход продукта **31a** составляет всего 12%. Возможно ли, что другие диастереомеры тоже образуются в ходе реакции, однако их не удаётся выделить? 3. Раздел 2.3: почему в качестве окислителя была выбрана дымящая азотная кислота? 4. Там же: согласно предлагаемому механизму реакции дипиридиний дибромида **2a** с дымящей азотной кислотой автор предполагает, что азотная кислота окисляет бромид-анион до молекулярного брома, который далее бромует исходную соль по аллильному положению, однако при попытке бромирования жидким бромом без использования азотной кислоты реакция не протекает. Почему так происходит, в чём состоит особенность молекулярного брома, получаемого при окислении бромид-аниона? Не протекает ли реакция с промежуточным образованием катиона Br^+ , который далее и реагирует с исходным соединением? 5. Как авторы объясняют полное отсутствие реакционной способности диеновых пиридиновых солей с электронообогатенными диенами и протекание реакций лишь с электронодефицитными алкенами (раздел 2.5)?

2. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Баловой И.А. Замечания: 1. Схема 2.1.2 Стадия дегидратации спирта с использованием иода в

толуоле: почему выбран такой метод, дающий много побочных продуктов? По какому механизму протекает дегидратация в этих условиях? 2. Стр. 82 и 90, как при Ткип ацетонитрила $81,6^{\circ}\text{C}$ удалось добиться температуры кипения 2,6-лутидина или провести реакцию при 100°C ? 3. В чем причина различия протекания реакции замещения брома в дибромиде Z-1 с диметилсульфидом от реакции с фосфином, пиридинами, хинолинами и изохинолином, которые легко и с хорошими выходами дают продукты дизамещения по 1 и 4 положению? 4. На стр. 87 указано, что соединения 11a-d в ИК спектрах имеют характеристичные полосы поглощения в области 3400, отнесенные к валентным колебаниям ОН группы, которая присутствует только в соединении 11d. Поскольку в диссертации не приведены оригинальные спектры, хотелось бы знать, каков вид этой полосы? 5. Стр. 88, схема 2.1.7. Почему в реакции в качестве растворителя взят бензол, а не ацетонитрил, как более эффективный растворитель по утверждению автора? 6. Неожиданное образование дипиридиниевой соли 2a при взаимодействии моносulfониевой соли 14 с 2 экв. пиридина, приведенное на схеме 2.1.8 вполне ожидаемо, поскольку sulfониевые соли намного более реакционноспособные по сравнению с алкилгалогенидами в реакциях нуклеофильного замещения. 7. Стр. 93. На основании расчетных данных показано, что s-цисоидная конформация бутадиеного фрагмента в соединении 28a стабильнее s-трансидной на 1.4 ккал/моль, а в чем причина повышенной стабильности, в тексте нет обсуждения? 8. Стр. 98. В отличие от монопиридиниевой соли 11, монофосфиновая дегидробромируется гладко, с хорошими выходами давая бутадиеновое производное 29. Как это можно объяснить? 9. Схема 2.2.2.5 с предполагаемым механизмом превращения никак не объясняет причину стереоселективности этого превращения. При расширении круга стирильных субстратов (Схема 2.2.2.8) диастереоселективность падает или вовсе исчезает, и в качестве продуктов образуется смесь диастереомеров. Как разделяли и устанавливали соотношение диастереомеров? Из данных экспериментальной части следует, что только по данным ЯМР спектров, так ли это? С учетом того, что выходы продуктов реакции невысоки, возможно диастереомер в случаях «высокой стереоселективности» просто не был выделен? 10. Стр. 116. Следует отметить, что бромирование в аллильное

положение является радикальным процессом, поэтому молекулярный бром без инициатора вряд ли будет эффективен. Дымящая азотная кислота, как раз может инициировать радикальные процессы, что и демонстрируют результаты эксперимента 11. Предположение о иодировании в аллильное положение молекулярным иодом в присутствии карбоната калия (Схема 2.3.4) для объяснения образования альдегида 33 выглядит маловероятным. Механизм реакции образования в этих условиях пироллкарбальдегида из пиридиниевой соли, указанный на схеме 2.3.3, был описан ранее, следовало привести ссылку на эту работу при его обсуждении (205 в списке литературы). 12. При изучении реакций [2+4] циклоприсоединения пиридиниевой соли с фрагментом адамантилбутадиена практически во всех превращениях идет потеря пиридина в продуктах реакции. Можно было бы ожидать тех же продуктов, если использовать в качестве исходного соединения просто адамантилбутадиен? 13. Стр. 138. Какова термическая стабильность диимидов серы и сульфониламинов, есть ли вероятность, что образование тиофена происходит просто при взаимодействии диенового фрагмента с серой? 14. В работе также есть неточности в названиях. 15. Схема 2.2.2.8: тиофеновый заместитель по ИЮПАК принято называть тиенил. 16. Стр. 86 кроме хинолина, изохинолин так же использован для кватернизации, что в тексте пропущено. 17. Также можно отметить, что автор приводит в тексте достаточно подробное описание характеристичных сигналов в спектрах ЯМР для полученных соединений, было бы удобнее для сравнения свести эти данные в таблицу.

3. Отзыв официального оппонента, д.х.н., профессора Аксенова Н.А.

Замечания: 1. В работе присутствуют некоторые опечатки. 2. Возможно ли объединение синтеза исходных дипиридилиевых солей с реакциями [4+2] циклоприсоединения в каскад превращений? Вероятно, нагревание дибромида Z-1 с пиридином и диенофилом в ацетонитриле может дать аналогичные продукты реакции Дильса-Альдера. 3. Схема 2.2.2.8. Продукт 31с имеет относительно низкий выход, но, при этом, рекордную диастереоселективность образования. Возможно ли, что второй диастереомер является нестабильным, что снижает выход и повышает селективность процесса? 4. Механизм, показанный для образования циклопропанов на схеме 2.2.2.5, действительно

убедителен. Тем не менее, пробовали ли вы расширить круг исходных соединений? 5. С чем связан выбор объектов для биологических испытаний?

4. Отзыв д.х.н., профессора Трифонова Р.Е. (ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технологический университет)», г. Санкт-Петербург). Замечания: 1. В автореферате нет фактических данных о биологических свойствах полученных соединений – только упоминание. Какие структуры наиболее перспективны для дальнейшей разработки. 2. Как указала автор на стр. 16, образование антрахинона 40 вместо диола, можно объяснить окислением кислородом воздуха. Можно ли было, добавляя сознательно окислитель, повысить выход продукта 40 в этом случае?

5. Отзыв д.х.н., профессора Латыповой Э.Р., к.х.н., доцента Тухватшина В.С. (ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа). Замечания: 1. Являются ли разработанные и предложенные вами методы синтеза карбо- и гетероциклических соединений более эффективными, чем известные и используемые в настоящее время? Если да, то каким образом оценивалась их эффективность? 2. Не был ли предварительно проведен анализ биологической активности синтезированных соединений с использованием компьютерных программ до проведения испытаний на определенный вид активности?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в области органической химии, химии азотосодержащих гетероциклов и адамантилсодержащих соединений, 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:

- **показано**, что в присутствии триэтиламина *бис*- и *моно*-соли на основе 1-((*Z*)-1,4-дибромбут-2-ен-2-ил)адамантана и 1-((*Z*)-1,4,4-трибромбут-2-ен-2-ил)адамантана превращаются в соли диенилпиридиния. Совокупностью спектральных и расчетных методов определена *s-цисоидная* конформация полученных диенов.

- **обнаружено**, что соли стирилпиридиния в основных средах претерпевают стереоспецифичную 3-экзо-тет-циклизацию с образованием дизамещенных пиридилциклопропанов 1*R**,2*R**,3*R**-конфигурации.

- **показано**, что в зависимости от строения исходных аллильных солей можно получать три типа продуктов в реакциях восстановления: *N*-замещенный 1,2,3,6-тетрагидропиридин в случае бипиридиниевой соли, содержащий спироатом азота при наличии бромметильного фрагмента в исходном субстрате, а также адамантилвинилдодекагидродипиридопиперазин для соли 2,2'-бипиридиния.

- **установлено**, что соли диенилпиридиния вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с высокоэлектрофильными диенофилами, которая сопровождается элиминированием пиридинового основания из первичного аддукта и приводит к образованию кратной связи в продукте, а в некоторых случаях и к его ароматизации. Показана возможность проведения этого превращения *in situ* из аллильных солей. Обнаружен новый метод получения солей хинолизиния на основе термически индуцируемой 6π-электроциклизации солей диенилпиридиния.

- **показано**, что в зависимости от строения исходной аллильной соли 3-гидроксипиридиния могут быть реализованы три направления реакции: циклоприсоединение по азометин-илидному фрагменту, электроциклизация в индолизиновый остов или образование продукта реакции Дильса-Альдера промежуточно образующейся диенилпиридиниевой соли.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении знаний о реакционной способности непредельных пиридиниевых солей адамантанового ряда. Полученные в настоящей работе данные о новых подходах к синтезу карбо- и гетероциклических соединений на основе превращений аллильных и диенильных солей, содержащих один или два фрагмента кватернизированного пиридина, послужат дальнейшему развитию теоретических представлений о реакциях солей пиридиния и могут быть основой для создания новых функциональных производных.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определяется тем, что разработан универсальный метода синтеза *s*-

цис-диенилпиридинивых солей, который могут выступать в качестве базовой структуры для различных химических превращений. Разработан подход к синтезу дизамещенных пиридилциклопропанов, представляющих собой привлекательные объекты для биоскрининга. Разработаны новые методы построения карбо- и гетероциклических структур на основе перициклических реакций, некоторые из аддуктов которых проявляют выраженную цитотоксическую активность в отношении линии рака молочной железы MCF7.

Результаты работы могут быть использованы в лабораториях, работающих в области синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений и поиска соединений с различными типами биологической активности, таких как ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» (г. Москва), ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.Н. Разуваева РАН» (г. Нижний Новгород), ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (химический факультет) (г. Москва), ИриХ им. Фаворского СО РАН (г. Иркутск).

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 IR Affinity-1, оснащенный приставкой НПВО Specac® Quest ATR, дифрактометр Bruker D8 QUEST, **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 трансформациях солей пиридиния, сульфония и фосфония; **установлено**, что результаты, полученные автором при изучении трансформаций непредельных пиридиниевых солей адамантанового ряда не противоречат общепринятым теоретическим представлениям органической химии.

Личный вклад соискателя заключался в самостоятельном изучении и анализе литературных данных по теме исследования, планировании, проведении и оптимизации экспериментов, интерпретации спектральных и физических характеристик полученных соединений, подготовке публикаций. Все выводы, сделанные в работе, базируются на данных, полученных автором лично или при непосредственном участии.

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

Соискатель Доброквашина А.Н. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы, привела собственную аргументацию, а также согласилась с рядом замечаний.

На заседании 03.03.2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Доброквашиной А.Н. ученую степень кандидата химических наук за развитие методов направленного синтеза карбо- и гетероциклических соединений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – 0.

Председатель заседания
диссертационного совета



Блатов Владислав Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

Ивлева Елена Александровна

03 марта 2026 г.