



**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени
М.В.ЛОМОНОСОВА
(МГУ)**

Ленинские горы, Москва,
ГСП-1, 119991
Телефон: 8-495-939-10-00
Факс: 8-495-939-01-26

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»



А.А. Федянин
А.А. Федянин

«10» _____ 2026г.

06.02.2026 № 45-26/013-03

На № _____

Отзыв

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Доброквашиной Анастасии Николаевны на тему: «Синтез и химические трансформации непредельных пиридиновых солей адамантанового ряда», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Одним из важных направлений современной органической химии является разработка методов синтеза новых полифункциональных органических молекул, объединяющих в структуре несколько фармакофорных фрагментов. Такие соединения представляют интерес и с точки зрения возможного практического применения как биологически активные соединения, и для последующих синтетических трансформаций. В качестве фармакофорных групп, объединённых в составе одной молекулы, в работе А.Н. Доброквашиной были выбраны фрагменты адамантана и пиридиновых солей. Фрагмент кватернизированного пиридина входит как в состав различных природных соединений, так и синтетических молекул с доказанной биологической активностью. Кватернизация пиридина также способствует повышению водорастворимости получаемых соединений, что важно для их возможного биомедицинского применения.

Соли пиридиния также являются источниками важнейших интермедиатов синтетической органической химии - илидов. Введение же фрагмента адамантана в молекулу часто приводит к повышению биологической активности за счет модулирования липофильности и компактности адамантанового фрагмента. Всё вышесказанное обуславливает **актуальность** диссертационного исследования А.Н. Доброквашиной. А учитывая то, что в литературе практически отсутствуют публикации по исследованию химических свойств фосфор-, серо- и азотсодержащих солей аллильного типа, содержащих фрагмент адамантана в своей структуре, можно считать, что представленные в диссертации данные характеризуются значительной **научной новизной**.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована её общая цель – разработка синтетических подходов к новым карбо- и гетероциклическим соединениям на основе превращений аллильных и диенильных солей, содержащих один или два фрагмента кватернизованного пиридина. Также во введении поставлены конкретные задачи исследования, которые последовательно решались в ходе выполнения работы.

Обзор литературных данных непосредственно связан с темой исследования и посвящён рассмотрению химических превращений илидов (солей винил-, бутадиенил- и аллилсульфония, фосфония и пиридиния). Описаны реакции, затрагивающие винильный, бутадиенильный, аллильный и бензильный фрагменты, наиболее подробно рассмотрены трансформации сульфониевых и сульфоксониевых илидов, ввиду их большей распространенности. Обзор чётко структурирован, иллюстрирован большим количеством схем, демонстрирующих обсуждаемые реакции, написан подробно и тщательно, очень аккуратно оформлен. Обзор даёт хорошее представление о современном состоянии исследований по тематике работы; он достаточно объёмен и содержит в том числе литературные ссылки на данные работ последних лет. Отмечено, что для четвертичных производных пиридина в литературе не описаны превращения, приводящие к трансформации гетероциклического кольца. В конце раздела делается обоснованный вывод о широких возможностях солей сульфония, фосфония, аммония и пиридиния для синтеза органических производных разного типа, в том числе обладающих биологической активностью.

Основная часть работы (глава 2) последовательно представляет результаты исследований по синтезу исходных солей пиридиния, фосфония и сульфония, содержащих адамантальные заместители, изучению трансформаций этих солей в основных условиях, а также превращениях адамантансодержащих солей пиридиния в

условиях окисления, восстановления и результаты исследования разнообразных перициклических реакций солей пиридиния диенового строения.

К основным научным и практическим достижениям диссертации можно отнести следующее:

1. Разработаны новые подходы к синтезу карбо- и гетероциклических структур принципиально различающихся структурных типов с фрагментом адамантана путем введения солей диенового строения в перициклические реакции.
2. Разработан диастереоселективный метод получения дизамещенных пиридилциклопропанов из кватернизованных 2-стирилпиридинов.
3. Предложена новая модификация реакции Дильса-Альдера с использованием диенильных солей, позволяющая формировать дополнительную двойную связь в первичном аддукте.
4. Обнаружена новая реакция между солью пиридиния диенового строения и тетрацианоэтиленом, приводящая к 4-(адамантан-1-ил)-2-(дицианометил)циклопент-3-ен-1,1-дикарбонитрилу.
5. Найден беспрецедентный метод получения 3-(адамантан-1-ил)тиофена по реакции соли пиридиния диенового строения с сульфиниланилинами.
6. Разработан новый подход к синтезу солей хинолизиния из бромзамещенных диеновых солей пиридиния.

Материал диссертации изложен логично и последовательно, в конце каждого раздела и подраздела обсуждения результатов даётся краткий вывод, суммирующий его основные достижения.

Следует отметить тщательное отнесение стереохимии всех полученных соединений, а также предложенные механизмы протекающих трансформаций, объясняющие полученные результаты и селективность реакций.

Практическая часть диссертации заслуживает самой высокой оценки как по объему, так и по качеству проведенной работы и интерпретации её результатов. Экспериментальная часть содержит подробные методики проведения всех экспериментов. Структура полученных соединений однозначно подтверждена комплексом современных экспериментальных физико-химических методов, включая РСА. В обсуждении приводится подробное описание деталей установления структуры и стереохимии достаточно сложных по строению соединений, синтезируемых автором, и подробное описание проведённых для этого ЯМР экспериментов. Для одной из одной из самых интересных обнаруженных в ходе работы реакций – реакции Дильса-Альдера кватернизованного пиридилсодержащего диена с отщеплением пиридина – проведены

квантовохимические расчеты маршрута реакции. Также квантовохимические расчёты ЯМР спектров использовались для подтверждения s-циссоидной конформации диена **28a**.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, внесённых в Перечень журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для опубликования результатов диссертаций. Еще одна статья по материалам диссертации принята к печати. Результаты работы неоднократно докладывались на научных конференциях различного уровня. Автореферат и публикации в полной мере отражают основное содержание диссертации.

На основании анализа текста работы и публикаций автора можно заключить, что **цель работы**, сформулированная в постановочной части, автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе научные положения, выводы и рекомендации являются обоснованными.

Работа практически лишена методических, экспериментальных и оформительских недостатков. Объем проделанной работы очень велик, количество опечаток в тексте диссертации минимально. Тем не менее, по работе имеются некоторые вопросы и частные замечания:

1. При прочтении диссертации не вполне ясно, вносит ли адамантановый фрагмент какие-то особенности в поведение пиридиниевых солей, или эти соли реагируют полностью аналогично другим солям пиридиния, рассмотренным в обзоре литературы. Это желательно было бы отметить при обсуждении полученных результатов.

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? Желательно было бы обосновать её выбор.

4. Там же (с. 111-112): согласно предлагаемому механизму реакции дипиридиний дибромида **2a** с дымящей азотной кислотой автор предполагает, что азотная кислота окисляет бромид-анион до молекулярного брома, который далее броморирует 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 в целом авторы объясняют полное отсутствие реакционной способности диеновых пиридиниевых солей с электронообогатенными диенами и протекание реакций лишь с электронодефицитными алкенами (раздел 2.5)? Казалось бы, пиридиниевые фрагменты являются акцепторными заместителями, которые должны уменьшать реакционную способность диенов в классической реакции Дильса — Альдера и облегчать взаимодействие с электронообогатенными диенофилами. Возможно, в разделе 2.5 стоило провести квантовомеханические расчеты для оценки энергий граничных орбиталей этих интересных диенов.

Указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по направлениям исследований: «1. Выделение и очистка новых соединений»; «3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»; «7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; «10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений». Рассматриваемая работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК Минобрнауки России к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.


Полученные Доброквашиной А.Н. результаты исследований представляют несомненный интерес для научных коллективов, работающих в области синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений и поиска соединений с различными типами биологической активности, таких как ФГБУН ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», Институт металлоорганической химии им. Г.Н. Разуваева РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (химический факультет), ИРИХ им. Фаворского СО РАН и других научных центрах.

Диссертация Доброквашиной А.Н. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача синтеза солей пиридиния, фосфония, и сульфония, содержащих фрагменты адамантана, имеющая значение для развития органической химии.

Таким образом, соискатель Доброквашина Анастасия Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры органической химии
Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.
Ломоносова, протокол заседания №35 от 9 февраля 2026 г.

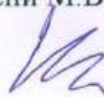
Отзыв подготовила
Профессор кафедры органической химии
Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова,
д.х.н.

 Белоглазкина Елена Кимовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1
Телефон: (495) 939-10-00
Адрес электронной почты: info@rector.msu.ru

Подпись Белоглазкиной Е.К. удостоверяю

И.о. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
д.х.н, профессор РАН



С.С. Карлов