

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.398.05, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.06.2025 года № 9

О присуждении Филатовой Екатерине Александровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 19.03.2025 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.2.398.05, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, утвержден приказом Минобрнауки России № 142/нк от 15.02.2022 г.

Соискатель Филатова Екатерина Александровна, 29 мая 1973 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Альдегиды перимидинового, перимидонового и 2,3-дигидроперимидинового ряда» защитила в 2001 г. в диссертационном совете Ростовского гос. университета (диплом КТ № 063506 от 1 ноября 2001 года) под руководством профессора Пожарского Александра Федоровича и доцента Боровлева Ивана Васильевича.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего

образования «Южный федеральный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В 1996 году Филатова Е.А. окончила Ростовский государственный университет (РГУ) по специальности «Химия» и поступила в очную аспирантуру РГУ. В 1999 году была зачислена в Ростовский государственный университет на должность младшего научного сотрудника НИЧ химического факультета. В 2003 году переведена на должность инженера 1 категории кафедры органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ). В 2009 году избрана по конкурсу на должность старшего преподавателя кафедры органической химии ЮФУ, а с 2012 года и по настоящее время является доцентом той же кафедры. В 2023 году Филатовой Екатерине Александровне присвоено ученое звание доцента по специальности «Органическая химия» (диплом ДОЦ № 015814 от 13 октября 2023 г.).

Научный консультант – Гулевская Анна Васильевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Утепова Ирина Александровна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии химико-технологического института федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

Осянин Виталий Александрович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии химико-технологического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ);

Трифонов Ростислав Евгеньевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота инженерно-технологического факультета федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» СПбГТИ(ТУ) – дали положительные отзывы.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена» (г. Санкт-Петербург) – в своем положительном отзыве, составленном Макаренко Сергеем Валентиновичем, доктором химических наук, доцентом, деканом факультета химии, утвержденном Кобриной Ларисой Михайловной, доктором педагогических наук, профессором, и.о. проректора по научной работе, указала, что автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство», п. 8 «Моделирование структур и свойств биологически активных веществ» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

По актуальности, научной новизне и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор - Филатова Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена 06 июня 2025 г., протокол № 9.

Соискатель имеет 30 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации опубликовано 20 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных материалов диссертационных исследований. Общий объем публикаций 38,34 п.л., авторский вклад – 9.46 п.л.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Filatova E. A. Synthesis of 2-alkynyl-, 4-alkynyl- and 2,7-dialkynyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes and unexpected influence of the ortho-alkynyl groups on their basicity / E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, N. V. Vistorobskii, V. A. Ozeryanskii // *Synlett* – 2013. – V. 24. – P. 2515-2518. (0,462 п.л./0,12 п.л.)
2. Filatova E. A. Multiple Transformations of 2-Alkynyl-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes into Benzo[g]indoles. Pd/Cu-Dependent Switching of the Electrophilic and Nucleophilic Sites in Acetylenic Bond and a Puzzle of Porcelain Catalysis / E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, A. V. Gulevskaya, V. A. Ozeryanskii // *The Journal of Organic Chemistry* – 2015. – V. 80. – P. 872-881. (1,16 п.л./0,33 п.л.)
3. Filatova E. A. Synthesis and some properties of alkynyl derivatives of 1,3-dialkylperimidones. An example of the 1,2-palladium migration in the Sonogashira reaction / E. A. Filatova, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii // *Tetrahedron* – 2016. – V. 72. – P. 1547-1557. (1,271 п.л./0,363 п.л.)
4. Pozharskii A. F. Benzo[g]indoles / A. F. Pozharskii, S. G. Kachalkina, A. V. Gulevskaya, E. A. Filatova // *Russian Chemical Reviews*. – 2017. – V. 86. – P. 589-624. (4,16 п.л./0,832 п.л.)
5. Filatova E. A. The Sonogashira coupling of 2- and 4-ethynyl derivatives of proton sponge with 1,8-diiodonaphthalene: Novel cascade transformations into naphtho[1,2-*k*]fluoranthenes and acenaphtho[1,2-*b*]benzo[g]indoles / E. A. Filatova, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, V. V. Suslonov // *Tetrahedron* – 2018. – V. 74. – P. 165-173. (1,04 п.л./0,42 п.л.)
6. Filatova E. A., Pozharskii A. F., Gulevskaya A.V., Ozeryanskii V. A., Tsybulin S.V., Filarowskii A. Arylene-Ethynylene Oligomers Based on the Proton Sponge /

- E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, A.V. Gulevskaya, V. A. Ozeryanskii, S. V. Tsybulin, A. Filarowskii // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – P. 7128-7141. (1,62 п.л./0,33 п.л.)
7. Filatova E. A. A new family of 1,4-diaryl-1,3-butadiynes based on the “proton sponge”: synthesis, electronic and chemical properties / E. A. Filatova, S. V. Tsybulin, D. A. Rybin, V. A. Ozeryanskii, A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, G. S. Borodkin // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – V. 46. – P. 1829-1838. (1,16 п.л./0,21 п.л.)
8. Tsybulin S. V. Synthesis, structure, and properties of switchable cross-conjugated 1,4-diaryl-1,3-butadiynes based on 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene / S. V. Tsybulin, E. A. Filatova, A. F. Pozharskii, V. A. Ozeryanskii, A. V. Gulevskaya // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – V. 19. – P. 674–686. (1,50 п.л./0,3 п.л.)

Публикации соискателя в полной мере отражают результаты, полученные в ходе подготовки диссертационной работы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва:

1) доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химии и технологии органических соединений азота инженерно-технологического факультета ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Островского Владимира Ароновича:

– существенных замечаний по работе нет, однако отмечается, что практическая значимость работы, несмотря на очевидность, раскрыта не в полной мере. В автореферате не обращено внимание на тот факт, что строение и уникальные свойства 1,8-бис(диметиламино)нафталина и его производных вполне соответствуют базовым требованиям, предъявляемым к активным ингредиентам ингибиторов протонной помпы (ИПП) – лекарственных средств для лечения кислотозависимых заболеваний желудочно-кишечного тракта.

2) доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Сосновских Вячеслава Яковлевича:

– замечаний по работе нет.

3) доктора химических наук, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии, зав. отделом химии гетероциклических соединений ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» Морковника Анатолия Савельевича:

1. Все-таки, на взгляд автора отзыва, заключительный раздел автореферата лучше было озаглавить как, скажем, Основные результаты и выводы, а не Заключение.

2. На стр. 16 автореферата, Схема 9, трансформация **24**→**20**. Представляется ошибочным приведенное для этой трансформации отщепление, очевидно, что отщепляться должен Pd^{+2} .

3. Сходная история с Pd^0 и на Схеме 10 (стр. 17), превращение **24**→**26**. Опять, откуда он, Pd^0 , в этом превращении берется? Здесь же по факту электрофильное ароматическое замещение при участии в качестве электрофила иона ArPd^+ и некоего ароматического субстрата! Вот для следующего превращения на этой же схеме, **26**→**17** нольвалентный Pd вполне уместен.

4. Схема трансформации **5 (9)**→**21**, конечно, одна из возможных, но не слишком вероятная. В частности, трансформация **C**→**D** более вероятно идет просто путем присоединения к радикалу **C** молекулы кислорода. Этот путь не требует маловероятного соударения двух короткоживущих радикалов. Далее образующийся свободный радикал типа $\text{ROO}\cdot$ восстанавливается Cu^+ до аниона ROO^- , последний же, в соответствии со стрелочками, нарисованными автором, депротонирует метиленовую группу, чему способствует сопровождающая такое депротонирование ароматизация гидрированного пиррольного цикла.

На все поступившие вопросы и замечания соискателем даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов Утеповой И. А., Осянина В. А. и

Трифорова Р. Е. обоснован их высокой профессиональной компетенцией в области органической химии и химии гетероциклических соединений, изучения механизмов реакций, публикационной активностью, способностью определить научную и практическую ценность диссертации; выбор ведущей организации – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена» (г. Санкт-Петербург), публикациями преподавателей университета в области органической химии по развитию рациональных путей синтеза сложных молекул, изучению механизмов реакций и выявлению закономерностей типа «структура-свойство».

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны эффективные способы получения ранее неописанных бензо[*g*]индолов, моно- и поли-алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, олиго(арилден-этиниленов) и олигомеров других типов, включающих от 2 до 4 фрагментов ДМАН, содержащих в своей структуре ацетиленовые, бутадиеновые, диэтинилфениленовые и диэтинилнафтиленовые мостики;

изучены молекулярная структура, а также реакции карбо- и гетероциклизации алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов;

исследованы оптические свойства и процессы протонирования/депротонирования олиго(арилден-этиниленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

продемонстрирована специфика протекания каталитических реакций Соногаширы и Глазера-Хея, используемых в синтезе (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН). Установлено, что стерическая загруженность галогенпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина приводит к конкуренции реакций *орто*-

алкинирования с Pd-катализируемыми процессами гидродегалогенирования и гидродегалогенирования/*N*-деметиления;

изучена склонность *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов к циклизациям в бензо[*g*]индолы. Обнаружено четыре основных типа этих превращений, включая катализируемую палладием, поташом и алюмосиликатами трансформацию в 3-метилбензо[*g*]индолы, протекающую через крайне редкую [1,3]-миграцию *N*-метильной группы из диметиламиногруппы в положение 3 индольного кольца;

исследованы процессы протонирования/депротонирования олиго(арилэтиленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки – редкого примера органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов. **Найден первый пример** полидентатных протонных губок, способных к селективному монопротонированию;

экспериментально определена основность алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина. На основе данных рентгеноструктурного анализа и констант основности для описанных ранее и синтезированных в данной работе 2,7-дизамещенных производных протонной губки **получены** новые представления об “эффекте поддержки” и его сложной природе, включающей стерические, электронные и различные нековалентные взаимодействия. Впервые дана четкая классификация *орто*-заместителей с точки зрения проявления “эффекта поддержки”, основанная на их электронных и пространственных свойствах.

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

разработаны методы синтеза ранее неописанных бензо[*g*]индолов, моно- и поли-алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также олигомеров, содержащих от 2 до 4 фрагментов ДМАН, связанных ацетиленовыми, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми мостиками; **создана** система практических рекомендаций, позволяющих синтезировать большое число неизвестных ранее соединений, которые перечислены выше;

исследованы оптические свойства алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. **Обсуждено** влияние расположения алкинильных групп в остатках ДМАН, электронной природы заместителей в арильных кольцах олигомеров, протяженности π -системы олигомера, протонирования фрагментов ДМАН на оптические свойства; **показано**, что оптические свойства некоторых 1,4-диарил-1,3-бутадинов, содержащие остатки ДМАН с арилэтинильными заместителями в положении 7, представляют интерес в качестве пуш-пульных систем, оптические свойства которых можно “переключать” путем протонирования/депротонирования фрагментов ДМАН.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты были получены на современном научном оборудовании, продемонстрирована воспроизводимость результатов исследования на различных уровнях, экспериментальные данные получены с привлечением физико-химических методов исследования, актуальных для данной диссертации, таких как ИК-, УФ- и флуоресцентная спектроскопия, одномерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), циклическая вольтамперометрия, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ;

теория построена на известных, проверенных данных, положениях современной органической химии, согласуется с известными закономерностями и опубликованными данными по теме диссертации и по смежным отраслям;

идея базируется на анализе практик по модификации структур нафталинового и перимидинового ряда и обобщении опыта в синтезе различных классов органических соединений;

использовано сравнение авторских данных и данных по рассмотренной тематике, опубликованных ранее;

установлено строение полученных соединений, многие из которых были синтезированы впервые, с помощью комплекса современных физико-химических методов;

использованы материалы опубликованных источников и электронных баз данных с целью сравнения результатов, полученных ранее другими исследователями по тематике диссертационной работы с результатами, полученными автором: проведенный анализ подтвердил актуальность и новизну исследований, посвященных разработке нового метода синтеза ранее неизвестных (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, олиго(арилен-этиниленов) и других олигомеров, включающих от 2 до 4 фрагментов ДМАН, содержащих в своей структуре ацетиленовые, бутадииновые, диэтинилфениленовые и диэтинилнафтиленовые мостики.

Личный вклад соискателя состоит в постановке научной задачи, планировании и проведении экспериментов, анализе фактического и теоретического материала, интерпретации экспериментальных, спектральных и рентгеноструктурных данных, в обобщении результатов и формулировании выводов, в написании статей по материалам исследований.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Слишком обширный литературный обзор (*Глава 1*), можно было бы ограничиться только рассмотрением реакций гетероциклизации *орто*-амино(алкинил)нафталинов.
2. Следовало бы выполнить исследование электропроводящих свойств полученных олигомеров.
3. Желательно было бы осуществить превращение полученных алкинил-1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов в алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина, чтобы отразить взаимосвязь этих двух субстратов, звучащих в названии диссертации.

Соискатель Филатова Екатерина Александровна частично согласилась с замечаниями, ответила на заданные в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию, обосновав свою точку зрения относительно поступивших замечаний, в том числе, редакционного характера.

На заседании 27 июня 2025 года диссертационный совет принял решение: за разработку теоретических положений, совокупность которых можно квалифицировать как решение научной проблемы, направленной на создание нового класса функциональных материалов на основе ранее неизвестных (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая соединения олигомерного типа, а также изучение их химических, кислотно-основных, структурных, оптических и электронных свойств присудить Филатовой Екатерине Александровне ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 11, «против» – 0.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук
профессор



Аксенова Инна Валерьевна

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Александрова Елена Викторовна

27.06.2025 г.