

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
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 15.09.2026 года № 38

О присуждении Ларину Александру Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация « S_N^H -алкиламинирование нитропроизводных хинолина, 5-нитроизохинолина и синтез ряда имидазохинолинов на основе полученных соединений» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 09.06.2026 г., протокол № 27, 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 Ларин Александр Николаевич, 25 декабря 1999 года рождения, в 2023 году окончил магистратуру ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» по специальности 04.04.01 «Химия».

В период подготовки диссертации с 01.09.2023 г. по настоящее время Ларин Александр Николаевич является аспирантом очной формы обучения по научной специальности 1.4.3. Органическая химия. С 2023 года является сотрудником федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»: с сентября 2023 года по август 2024 года в должности ассистента кафедры неорганической и физической химии, с сентября 2024 года по август 2026 года в

должности ассистента кафедры аналитической химии, с сентября 2026 года по настоящее время в должности старшего преподавателя кафедры аналитической химии.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 75 выдана 02 февраля 2026 года федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет».

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет».

Научный руководитель – Демидов Олег Петрович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Гулевская Анна Васильевна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»;

Озерова Ольга Юрьевна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии факультета химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург) – в своем положительном отзыве, составленном Утеповой Ириной Александровной, доктором химических наук, доцентом, заведующим лабораторией координационных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН),

утвержденном Вербицким Егором Владимировичем, доктором химических наук, профессором РАН, и.о. директора федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, указала, что автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и оформлен в соответствии с требованиями. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации, а также положения, выносимые на защиту.

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 6 «Развитие систем описания индивидуальных веществ», п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство»» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа « S_N^H -алкиламинирование нитропроизводных хинолина, 5-нитроизохинолина и синтез ряда имидазохинолинов на основе полученных соединений» имеет существенное научное и теоретическое значение, а результаты и выводы обладают практической значимостью. Работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 года (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Ларин Александр Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Настоящий отзыв обсужден на научном семинаре лаборатории координационных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (Протокол № 03 от 27 августа 2026 г.).

Соискатель имеет 26 опубликованных работ в том числе по теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных материалов диссертационных исследований. Общий объем публикаций 1.53 п.л., авторский вклад – 0,19 п.л.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Larin A. N. Selective S_N^H Alkylamination of 3 (5, 6, 7, 8)-Nitroquinoline and 5-Nitroisoquinoline in an Aqueous Medium / A. N. Larin, A. A. Borovleva, O. P. Demidov, E. K. Avakyan, A. A. Zubenko, D. Yu. Pobedinskaya, A. P. Ermolenko, S. E. Kolosov, I. V. Borovlev //Asian Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 14. – №. 2. – e202400490. – (0.43 п.л. / 0.048 п.л.).

2. Larin A. N. An Oxidative S_N^H Alkylamination of 5 (6, 7, 8)-Nitroquinoline N-Oxides in Aqueous Dioxane Medium/ A. N. Larin, E. K. Avakyan, O. P. Demidov, A. A. Borovleva, A.A. Zubenko, D. Yu. Pobedinskaya, A. P. Ermolenko, S. E. Kolosov, I. V. Borovlev //European Journal of Organic Chemistry. – 2025. – Vol. 28. – №. 3. – e202401060. – (0.49 п.л. / 0.054 п.л.).

3. Larin A. N. Selective Synthesis of Imidazo [4, 5-f]-and Imidazo [4, 5-h] quinoline N-Oxides via Base-Catalyzed Cyclization of ortho Nitroalkylaminoquinolines / A. N. Larin, D. Yu. Pobedinskaya, I.V. Borovlev, E. K. Avakyan, A. A. Borovleva, A. P. Ermolenko, O. P. Demidov //ACS omega. – 2025. – Vol. 10. – №. 49. – pp. 60763-60772. – (0.61 п.л. / 0.087 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) кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией физической органической химии, федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», Саяпина Юрия Анатольевича:

По содержанию и оформлению автореферата имеются 2 замечания:

1. При взаимодействии 3-, 6- и 8- нитрохинолинов с бензиламином образуются продукты дезалкилирования — первичные амины (соединения **11**, **12**, **16**). При этом 7-нитрохинолин ведёт себя иначе и даёт продукт бензиламинирования **10f**. В чём может быть причина такого необычного поведения 7-нитрохинолина? Это связано с электронными или стерическими эффектами?

2. В оформлении автореферата обращает на себя внимание стилистическая неоднородность: в схемах приведены методы и условия реакций на английском языке. Это несколько нарушает единообразие оформления.

2) кандидата химических наук, старшего научного сотрудника отдела химии гетероциклических соединений НИИ физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», Колодиной Александры Александровны.

По содержанию автореферата имеются следующий вопрос:

В первой главе автореферата описано успешное поведение систематического исследования реакций SNH-алкиламинирования для пяти изомерных нитрохинолинов, включая 3-нитропроизводное. Однако при переходе к изучению N-оксидов линейка субстратов до 5-,6-,7- и 8- нитрохинолин-N-оксидов. Оценивалась ли вами в рамках данной работы реакционная способность N-оксида 3-нитрохинолина в реакциях ONSH с алифатическими аминами?

3) кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника кафедры «Газопереработка, водородные и специальные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», Осипова Дмитрия Владимировича:

По содержанию автореферата имеется следующий вопрос:

На схеме 9 показаны результаты взаимодействия производных 5- нитрохинолин-N-оксида **23**, **25** и **28** с пропиламином и пиперидином, в случае

5,7-динитрохинолин-*N*-оксида приведены его данные только по пропиламинированию, отсюда возникает вопрос, проводились ли реакции с вторичными аминами?

Все отзывы положительные. В них отмечается, что диссертационная работа Ларина Александра Николаевича по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в последней ред.) ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Ларин Александр Николаевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

На все поступившие вопросы и замечания соискателем даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов Гулевской А.В. и Озеровой О.Ю. 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 учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, публикациями преподавателей университета в области органической химии по открытию новых реакций органических соединений и их исследования, развитию рациональных путей синтеза сложных молекул.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан новый эффективный одностадийный метод S_N^H -функционализации нитропроизводных хинолина алифатическими первичными и вторичными аминами без использования соединений переходных металлов в качестве катализаторов и предварительного введения уходящих групп;

предложен новый общий подход к синтезу моно- и диалкиламинопроизводных 5-нитроизохинолина, на основе реакции окислительного S_N^H -

алкиламинирования;

доказана эффективность разработанных подходов для синтеза *N*-алкил- и *N,N*-диалкиламинонитрохинолинов, алкил(диалкил)аминопроизводных нитрохинолин-*N*-оксидов;

введен новый метод синтеза 3-алкил-3*H*-имидазо[4,5-*f*]хинолинов и 1-алкил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]хинолинов путем аннелирования имидазольного цикла к хинолиновой системе на основе восстановительной циклизации *орто*-алкиламинонитрохинолинов в среде муравьиной кислоты;

показан эффективный способ получения имидазо[4,5-*f*(*h*)]хинолин-*N*-оксидов посредством основно-катализируемой циклизации *орто*-нитроалкиламинохинолинов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

исследованы закономерности протекания S_N^H -алкиламинирования 3-, 5-, 6-, 7-, 8-нитрохинолинов, 5-нитроизохинолина и *N*-оксидов 5-, 6-, 7-, 8-нитрохинолинов, приводящих к соответствующим нитропроизводным;

применительно к проблеме диссертации результативно использован комплекс методик и подходов, позволивших произвести всестороннее исследование: классические приёмы и методы органического синтеза, методология окислительного нуклеофильного замещения водорода, физико-химические методы анализа для подтверждения структуры полученных соединений;

изложены возможные механизмы восстановления ароматичности промежуточно образующихся σ^H -аддуктов путем окислительной ароматизации; **изучена** региоселективность реакций S_N^H -алкиламинирования; было выяснено, что в случае нитрохинолинов и 5-нитроизохинолина региоселективность определяется ориентирующим влиянием нитрогруппы. В случае *N*-оксидов нитрохинолинов, процесс протекает с полным сохранением *N*-оксидной функции, которая выступает в роли доминирующего ориентирующего центра и определяет преимущественную направленность атаки первичных и вторичных алифатических аминов по положению C-2 хинолинового ядра;

проведена модернизация известных методов синтеза с целью повышения их

эффективности.

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

разработаны методы аннелирования имидазольного цикла к хинолиновой системе, позволяющие эффективно синтезировать серии *N*-алкилзамещенных имидазо[4,5-*f*]хинолинов и имидазо[4,5-*f*(*h*)]хинолин-2(3*H*)-онов, а также ранее недоступные *N*-оксиды имидазо[4,5-*f*]- и [4,5-*h*]хинолины;

определены возможности синтеза труднодоступных аликиламинопроизводных 3-, 5-, 6-, 7-, 8-нитрохинолинов и 5- нитроизохинолина, а также эффективные методы прямого окислительного S_N^H-алкиламинирования 5-, 6-, 7- и 8-нитрохинолин-*N*-оксидов;

создана система практических рекомендаций, позволяющих синтезировать большое число неизвестных ранее соединений, которые перечислены выше;

представлены методики S_N^H-алкиламинирования изомерных нитрохинолинов, их *N*-оксидов и 5-нитроизохинолина.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные исследования выполнены с использованием современных методов органического синтеза и аналитического оборудования; строение всех синтезированных соединений экспериментального материала методами ЯМР-спектроскопии (¹H, ¹³C), масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа;

теоретические положения диссертации основаны на современных представлениях органической химии, согласуются с опубликованными литературными данными и развивают существующие подходы химии нитрохинолинов и 5-нитроизохинолина;

идея базируется на анализе практик по модификации структуры хинолина и изохинолина и обобщении опыта в синтезе различных классов органических соединений;

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 общего метода синтеза ранее неизвестных алкиламино- и диалкиламино-замещённых производных нитрохинолинов и 5-нитроизохинолина на основе реакций прямого окислительного нуклеофильного замещения водорода.

Личный вклад соискателя состоит в его непосредственном участии в реализации всех этапов исследования: сборе, обобщении, систематизации, интерпретации и анализе фактического и теоретического материала, формулировании на основе проведенного анализа теоретических положений, обуславливающих научную новизну исследования; разработке плана синтеза новых соединений и его осуществлении; подготовке соединений для спектральных исследований и анализе полученных данных; апробации и подготовке к публикации результатов работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. В автореферате и диссертации отсутствуют сведения об обосновании выбора патогенов при выполнении биологических испытаний.

2. Для интерпретации преимущественного образования 8-алкиламино-5-нитрохинолинов в отсутствие щелочи и, напротив, преобладание 6-алкиламинопроизводных при проведении реакции в водно-щелочном растворе были бы полезны квантово-химические расчеты, при этом имеющиеся в работе результаты квантово-химических расчётов описаны весьма лаконично и не упоминаются в экспериментальной части.

3. Для доказательства строения полученных нитропроизводных гетариламинов, следовало использовать более широкий набор физических методов исследования, включающий ИК- и УФ-спектроскопию.

Соискатель Ларин Александр Николаевич частично согласился с замечаниями, ответил на заданные в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию, обосновав свою точку зрения относительно поступивших замечаний, в том числе, редакционного характера.

На заседании 15 сентября 2026 года диссертационный совет принял

решение: за решение научной задачи, направленной на разработку и реализацию новых методов функционализации нитропроизводных хинолина и изохинолина алифатическими и ациклическими аминами путем прямого окислительного нуклеофильного замещения водорода, присудить Ларину Александру Николаевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 10 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 10, «против» – 0.

Председатель диссертационного совета

доктор химических наук,

профессор



Аксенова Инна Валерьевна

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук

Александрова Елена Викторовна

15.09.2026 г.