

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета от «30» октября 2024 г. №96

О присуждении Станишевскому Владиславу Витальевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Актуальные проблемы спектроскопии ЯМР ^{15}N » по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите диссертационным советом 23 сентября 2024 г., протокол № 94б.

Соискатель Станишевский Владислав Витальевич 1994 года рождения, в 2018 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2022 гг. окончил очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель работает в должности инженера второй категории на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена в научной группе ЯМР на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор химических наук Чертков Вячеслав Алексеевич – ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

1. Польшаков Владимир Иванович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Факультет фундаментальной медицины, лаборатория магнитной томографии и спектроскопии, ведущий научный сотрудник.
2. Трушков Игорь Викторович, доктор химических наук, доцент, ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем
3. Палюлин Владимир Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, НИЛ медицинской химии, ведущий научный сотрудник.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 4 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 3 работы, из них 3 статьи, опубликованные, в рецензируемых научных изданиях,

рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.3. – Органическая химия. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим.

1. Shestakova A.K., Stanishevskiy V.V., Chertkov V.A. Synthesis and NMR spectra of [^{15}N]indole // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2023. – Т. 59. № 9-10. – С. 657-665. **JIF 1.4 (Web of Science)**. Объем 1.07 п.л. Личный вклад автора 45%.

2. Stanishevskiy V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Analysis of 2D Maps Based on Similarity in DFT-Calculated vs Experimental ^{13}C – ^{15}N Spin Couplings for a Representative Sample of Conformationally Rigid and Structurally Fixed Nitrogen-Containing Organic Compounds // Applied Magnetic Resonance. 2022. – Т. 53. № 12. – С. 1693-1713. **JIF 1.1 (Web of Science)**. Объем 1.30 п.л. Личный вклад автора 60%.

3. Станишевский В.В., Шестакова А.К., Чертков В.А. Динамическая структура молекул в растворе по данным спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов: IV. Бензамид // Журнал органической химии. 2023. – Т. 59. №8. – С. 1012-1024. **ИФ 0.541 (РИНЦ)**. Stanishevskii V.V., Shestakova A.K., Chertkov V.A. Dynamic structure of organic compounds in solution by dynamic NMR measurements and quantum molecular dynamics calculations: IV. Benzamide // Russian Journal of Organic Chemistry. 2023. – Т. 59. № 8. – С. 1298-1308. **JIF 0.8 (Web of Science)**. Объем 1.10 п.л. Личный вклад автора 50%.

На диссертацию и автореферат поступило 3 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений, применения спектроскопии ЯМР в структурных исследованиях и квантово-химических расчетов, а также имеющимися у них научными публикациями по теме, родственной теме диссертации и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- [^{15}N]бензамид, [$^2\text{H}_5$, ^{15}N]бензамид, [^{15}N]анилин, [^{15}N]индол, серия производных [^{15}N]бензилиденанилина и [^{15}N]бензиланилина с заместителями Н-, CH_3 -, F-, HO-, CH_3O - в *орто*- положении удаленного от азота кольца получены с высоким выходом из обогащенного сульфата аммония в качестве источника изотопной метки ^{15}N .
- В ходе детального анализа спектров ЯМР изученных в настоящей работе соединений получен ряд неизвестных ранее параметров спектров ЯМР: КССВ ^1H - ^{15}N и изотопных эффектов замены ядра $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ на химические сдвиги ^{13}C . Эти параметры могут быть использованы в качестве опорных для установления структуры новых соединений, в частности, полиядерных азотсодержащих гетероциклов.
- Исследована динамическая структура бензамида методами динамического ЯМР и квантовой химии. Показано, что динамика внутреннего вращения протонов амидной группы относительно бензольного кольца в растворе ДМСО описывается тремя факторами: заторможенным внутренним вращением NH_2 -группы вокруг связи $\text{C}(\text{O})\text{--N}$; карбамидной группы в целом относительно бензольного кольца и изменяющейся гибридизацией атома азота в области переходного состояния.
- Расшифрована тонкая мультиплетная структура спектра ЯМР ^1H и протонно-связанного спектра ЯМР [^{15}N]индола. Впервые с высокой точностью получен полный набор КССВ ^1H - ^1H и ^1H - ^{15}N для [^{15}N]индола. Проведенные неэмпирические

квантово-механические расчеты КССВ в рамках метода DFT/B3LYP показали высокий уровень соответствия расчета с экспериментом. Это свидетельствует о больших возможностях использования этого подхода для характеристики продуктов новых азотсодержащих соединений, в частности, при изучении новых лекарственных препаратов и т.д.

- Показано, что кластерный анализ представительного массива экспериментальных и расчетных КССВ ^{13}C - ^{15}N в форме двумерного кросс-корреляционного отображения может служить новым инструментом при установлении структуры азотсодержащих соединений
- Показано, что найденные в настоящей работе факторы конформационного равновесия в производных ^{15}N бензилиденанилина и ^{15}N бензиланилина могут быть полезными для конструирования молекулярных переключателей нового типа на основе бензилиденанилина и бензиланилина.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- Динамическая структура бензамида в растворе ДМСО определяется двумя независимыми факторами: заторможенным внутренним вращением как NH_2 -группы вокруг связи $\text{C}(\text{O})\text{-N}$, так и карбамидной группы в целом относительно бензольного кольца.
- Совокупность данных квантово-химических расчетов и спектроскопии ЯМР может быть использована для количественного описания конформационных равновесий в ряду производных бензилиденанилина и бензиланилина.
- Квантово-химический расчет КССВ $^nJ_{\text{CN}}$ в представительной серии азотсодержащих соединений и КССВ $^nJ_{\text{HN}}$ в ^{15}N индоле показал, что эти параметры могут быть использованы для предсказания констант в новых соединениях.

На заседании 30.10.2024 диссертационный совет принял решение присудить Станишевскому В. В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 13, против 0, недействительных бюллетеней 1.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н. проф.

Магдесиева ТВ.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Малошицкая О.А.
30 октября 2024