

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.03,

созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

«Южный федеральный университет»,

по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 12.10.2023,

протокол № 12

О присуждении **Малай Василию Игоревичу**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди-(трет-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и алкиламинами»** по специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки) принята к защите 29 июня 2023 года (протокол заседания № 10) диссертационным советом ЮФУ801.01.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (ФГАОУ ВО) «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42, приказ № 225-ОД от 27.09.2022 года.

Соискатель Малай Василий Игоревич, 1996 года рождения, в 2019 году с отличием окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону, Россия) по специальности 04.04.01 – «Химия». В 2019 году поступил в очную аспирантуру Южного федерального университета по специальности 04.06.01 – «Химические науки». С 2015 года работает в Южном федеральном

университете: до 2017 года в должности лаборанта-исследователя в студенческой научно-исследовательской лаборатории синтеза динамических молекулярных систем НИИ ФОХ ЮФУ, с 2017 года в должности лаборанта-исследователя в лаборатории теоретического моделирования полифункциональных материалов НИИ ФОХ ЮФУ, а в 2021 году был переведен на должность младшего научного сотрудника отдела строения и реакционной способности органических соединений НИИ ФОХ ЮФУ.

Диссертация выполнена в научно-исследовательском институте физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель – Ивахненко Евгений Петрович, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, профессор, главный научный сотрудник отдела строения и реакционной способности органических соединений Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Официальные оппоненты:

1. **Доценко Виктор Викторович**, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, доцент, заведующий кафедрой органической химии и технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар)
2. **Шепеленко Евгений Николаевич**, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, старший научный сотрудник лаборатории физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (г. Ростов-на-Дону);

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией в области органической химии, в частности, в области синтеза ароматических и гетероциклических соединений, в том числе производных о-хинона, наличием публикаций в авторитетных рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Соискатель имеет **8** опубликованных работ по теме диссертации (**3** статьи, **5** тезисов), из них в научных изданиях, входящих в Перечень научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, представленных для защиты в диссертационные советы Южного федерального университета, опубликовано **3** работы; в научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science опубликовано **3** работы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Работы, отражающие полученные результаты, в которые диссертант внёс определяющий вклад:

1. An access to 1H-cyclopenta[b]pyridine-4,5-diones via condensation of 6-nitro-1,2-o-quinone with arylamines and acetone / E. Ivakhnenko, **V. Malay**, O. Demidov, A. Starikov, V. Minkin // Tetrahedron. – 2022. – T. 103. – C. 132575. – DOI 10.1016/j.tet.2021.132575.
2. Michael addition of amines to sterically crowded ortho-benzoquinone completed with unprecedented 1,2-shift of a tert-butyl group / E. Ivakhnenko, **V. Malay**, G. Romanenko, O. Demidov, P. Knyazev, A. Starikov, V. Minkin // Tetrahedron. – 2021. – T. 79. – C. 131841. – DOI 10.1016/j.tet.2020.131841
3. A new heteropentacyclic system via coupling sterically crowded o-benzoquinone with o-phenylenediamines / E. Ivakhnenko, **V. Malay**, O. Demidov, P.

Knyazev, N. Makarova, V. Minkin // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – Т. 21. – С. 621-631. – DOI 10.1039/D2OB02165J

4. **Малай, В.И.** Новые продукты присоединения аминов по Михаэлю к стерически затрудненному орто-бензохинону / **В. И. Малай**, Е.П. Ивахненко // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Ростов-на-Дону, 21-22 мая 2021 года. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2021. – С. 601-603.

5. **Малай, В.И.** Простой трехкомпонентный синтез производных 1Н-циклопента[b]пиридин-4,5-диона / **В. И. Малай**, Е.П. Ивахненко // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 568-570.

6. **Малай, В. И.** Синтез, строение и свойства трехдентатного лиганда на основе хиноксалино[2,3-b]феноксахиновой системы / **В. И. Малай**, Е. П. Ивахненко, О. П. Демидов, Ю. В. Критченко, Н. И. Мережко // Спектроскопия координационных соединений : сборник научных трудов XIX Международной конференции, г. Туапсе, 18-23 сентября 2022 г. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2022. – С. 170.

7. Взаимодействие вторичных аминов с 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом / Н. И. Мережко, **В. И. Малай**, Ю. В. Критченко, Е. П. Ивахненко // Наука Юга России: достижения и перспективы : XVIII Ежегодная молодежная научная конференция (г. Ростов-на-Дону, 18-29 апреля 2022) : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2022. – С. 66.

8. Взаимодействие аминов с 4,6-ди-*трет*-бутил-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионом / Н. И. Мережко, **В. И. Малай**, Е. П. Ивахненко, С. Е. Кислицин // Фундаментальные исследования, инновационные технологии и передовые разработки в интересах долгосрочного развития Юга России : материалы

Международного научного форума, посвященного 20-летию ЮНЦ РАН (г. Ростов-на-Дону, 8–10 февраля 2023 г.). – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2023. – С. 44-45. – Режим доступа: https://www.ssc-ras.ru/ckfinder/userfiles/files/Forum2023_sbornik_PRINT.pdf (дата обращения 13.06.2023).

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва. В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. **Все отзывы положительные:**

1. Отзыв **Абаева Владимира Таймуразовича** (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Осетинский государственный университет имени Коста Левановича Хетагурова»). В отзыве в качестве замечаний отмечено:

- На схеме 8 автореферата в механизме реакции сужения цикла в хиноне, включающем расщепление связи С-С показано образование ацильного аниона не известного науке, отмечается, что обнаруженное превращение фактически является примером бензильной перегруппировки и вероятно протекает по общепринятому механизму с концертной миграцией винильной группы к соседнему карбонилу без образования карбаниона;
- Отмечается, что перенос протона с аммониевой группы на кислород карбинола (схема 3, превращение **1a** в **1a'**) представляется маловероятным в соседстве с более основным *аци*-нитро анионом. При этом так же отмечено, что на схеме 4 приводится более вероятный интермедиат **TS2**, подразумевающий концертный перенос *трет*-бутильной группы без переноса протона;
- Упомянуты опечатки, присутствующие в автореферате;
- Отмечается, что выводы можно было сократить без ущерба для смысла.

2. Отзыв **Аксеновой Инны Валерьевны** (доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»). В отзыве в качестве замечаний отмечено:

- Цель работы и ее задачи должны быть сформулированы отдельно;

■ В работе встречаются опечатки, некорректное оформление, так в названиях соединений 1Н-циклопента[b]пиридинов и др. Н должно быть курсивом;

■ Сквозная нумерация соединений несколько затрудняет восприятие материала, так на схеме 1 указаны соединения 2 и 3, а конкретные производные как 4-16. Общепринятая буквенная нумерация позволила бы проще оценить продукты и их соотнесение со структурами 2 и 3 (далее по тексту автореферата тоже);

■ Насколько целесообразно было разделять схемы 3 и 4? Автором указывается локализация переходных состояний TS1-TS3, в тексте диссертации приводятся расчеты, в автореферате их нет, стоило бы упомянуть или привести.

3. Отзыв **Николаевского Станислава Александровича** (кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.). По тексту автореферата возникло одно замечание: В работе описывается трёхкомпонентное взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с анилинами и ацетоном, однако в данном ключе было бы полезно исследовать подобное взаимодействие заменив ацетон на другие карбонильные соединения (альдегиды, другие кетоны).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

показано, что введение нитро-группы в 6 положение 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона приводит к активации стерически заблокированного присоединения по типу Михаэля в реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с N-нуклеофилами;

установлено, что реакция 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с аммиаком, первичными алифатическими и ароматическими аминами протекает как двухстадийный процесс, с присоединением амина по наиболее электрофильному углеродному атому положения 5 и 1,2-миграцией 5-(*трет*-бутильной) группы в соседнее положение 4 шестичленного цикла;

впервые получены производные 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-диола;

получена новая гетероциклическая система 1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-диона;

описана ранее неизвестная гетероциклическая система 10Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано, что стерически заблокированный путь присоединения по типу Михаэля реакции 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с N-нуклеофилами может быть активирован путем повышения электрофильности хинона;

установлено, что взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с аммиаком и аминами протекает с 1,2-сдвигом трет-бутильной группы и приводит к образованию 2-гидрокси-2,5-диенонов и 3,5-диен-1,2-дионов;

найден, что взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с вторичными алифатическими аминами приводит к сужению цикла хинона по ANRORC механизму;

получены ранее неизвестные 4,5-диоксопроизводные 1Н-циклопента[б]пиридинов;

установлено, что взаимодействие 3,5-ди-(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с о-фенилендиаминами приводит к образованию широкого спектра продуктов, в зависимости от строения о-фенилендиамина, соотношения реагентов и выбранного растворителя.

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

разработана методика синтеза ранее неизвестных 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов;

разработан простой, одnoreакторный метод трехкомпонентного синтеза новой гетероциклической системы 1Н-циклопента[б]пиридин-4,5-диона;

разработана методика синтеза производных новой гетероциклической системы 10Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она, которые проявляют окислительные свойства, а в их электронных спектрах поглощения проявляются широкие полосы поглощения в диапазоне 500-850 нм, охватывающие наиболее сильную эмиссионную часть солнечного спектра, как того требуют красители-сенситизаторы в солнечных элементах для третьего поколения солнечных батарей;

Результаты исследования использованы при реализации проектов Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2020-779 «Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники»); Российского научного фонда № 19-13-00022 «Гетеропентацены - новые фотостабильные сенситизаторы для третьего поколения солнечных батарей: синтез, теоретическое моделирование и структурная оптимизация».

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов; строение полученных соединений не вызывает сомнений; использованы квантово-химические методы исследования, возможности которых соответствуют поставленным задачам.

Личный вклад соискателя заключается в определении задач исследования, проведении лабораторного эксперимента, анализе и интерпретации полученных спектральных данных, апробации и подготовке к публикации результатов работы.

Диссертация «Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди-(*трет*-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и алкиламинами» соответствует паспорту специальности **1.4.3. — Органическая химия** (пункт 1: выделение и очистка новых соединений; пункт 3: «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»; пункт 7:

выявление закономерностей типа «структура-свойство») и требованиям пп. 2.1, 2.2 действующей редакции «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет».

На заседании 12 октября 2023 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет», и принял решение присудить Малай В.И. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек проголосовали: за 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета

ЮФУ801.01.03,

доктор химических наук

Морковник Анатолий Савельевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

ЮФУ801.01.03,

доктор химических наук



Душенко Галина Анатольевна

лично подписано
и удостоверяю
ученый секретарь Совета

Южного федерального университета

Мирошниченко О.С.

12.10.2023