

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

Малая Василия Игоревича

«Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди-(трет-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и алкиламинами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Реакции хинонов с аминами затрагивают самые разнообразные области химии, включая синтез гетероциклических соединений, редокс-лигандов красителей и т.д. Многообразие продуктов взаимодействия в этих реакциях обусловлено множеством реакционных центров в молекулах хинонов и многообразием реакционных путей, образующихся интермедиатов. Актуальность темы исследования обусловлена тем, что взаимодействие хинонов и аминов лежит в основе образования ряда биологических молекул, например, меланина. Вместе с тем высокая зависимость направления процессов от структуры хинонов делает изучение их реакций актуальной задачей в каждом случае.

Все эти положения наглядно проиллюстрированы в представленной работе. Хотя ди-трет-бутилхиноны, пожалуй, самый изученный класс хинонов, автору удалось обнаружить несколько неизвестных ранее процессов в их реакциях с аминами. Эти, несомненно, выдающиеся результаты следует перечислить. Так, автор показал, что взаимодействие первичных аминов, включая аммиак с 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохиноном приводит к лёгкому присоединению по Михаэлю с последующей миграцией трет-бутильной группы в соседнее 4-положение цикла. Это редкий пример анионотропных перегруппировок. В случае вторичных аминов обнаружена другое анионотропное превращение, протекающее с сужением цикла по типу бензильной перегруппировки.

Автором исследованы дальнейшие превращения полученных аминохинонов, и, в частности, показано, что 3,4-ди(трет-бутил)-2-гидрокси-

6-нитро-5-(ариламино)циклогекса-2,5-диеноны могут дезацилироваться исходным нитрохиноном, давая 6-(*трет*-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионы. В свою очередь, эти синтоны вступают в совершенно неожиданную гетероциклизацию с ацетоном ведущую к *N*-арил-циклопента[*b*]пиридин-4,5-диолам, очевидно, обладающих большим потенциалом в качестве лигандов.

И, наконец, подробно исследована реакция 3,5-ди(*трет*-бутил)-1,2-бензохинона с *o*-фенилендиаминами, где удалось показать образование восьми различных структурных типов гетероциклов.

Достоверность результатов работы не вызывает сомнений, так как строение всех полученных соединений строго доказано набором современных аналитических методов включая ИК-, ЯМР-, ЭПР-, УФ-, масс-спектроскопию, элементный анализ, а для ключевых соединений подтверждено и методом РСА. Вместе с тем в части интерпретации результатов и оформления хотелось бы обратить внимание соискателя на ряд моментов.

1. На схеме 8 автореферата приведён механизм реакции сужения цикла в хиноне включающая расщепление связи C-C с образованием ацильного аниона не известного науке! Следует отметить, 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 (см. DOI:10.1039/QR9601400221).

2. Те же соображения применимы к механизму сдвига *трет*-бутильной группы на схеме 3. Так перенос протона с аммониевой группы на кислород карбонила (превращение **1a** в **1a'**) представляется маловероятным в соседстве с более основным *аци*-нитро анионом. Более того, в такой активации двойной связи нет необходимости, так-как она достаточно электрофильна из-за соседства с дикарбонильным фрагментом. Интересно, что далее на схеме 4 приводится более вероятный интермедиат **TS2**,

подразумевающий концертный перенос *трет*-бутильной группы без переноса протона.

3. Соединение 37 на схеме 7, в тексте упомянуто как соединение 42.

4. Пропущены двойные связи в соединениях 59, 60, 60а, 61, 62, 65, 66, 68, 70.

5. Выводы можно было сократить без ущерба для смысла, так, выводы 1 и 2, а также 5 и 6 можно было объединить логически, а вывод 8 опустить в виду его декларативности.

Однако приведённые замечания касаются только дискуссионных моментов и никак не влияют на высокую оценку работы. Таким образом, по актуальности, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов и выводов диссертационное исследование «Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди- (*трет*-бутил)-*о*-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и алкиламинами» полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук п.2 Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет» в его действующей редакции, а ее автор, Малай Василий Игоревич, безусловно заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

26.09.2023

Доктор химических наук

по специальности 02.00.03 – Органическая химия,

профессор кафедры органической химии

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего

образования «Северо-Осетинский
государственный университет
имени Коста Левановича Хетагурова»
362025, PCO-Алания,
г. Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46.
Тел.8 961 8249022
e-mail: hampazero@mail.ru



Абаев Владимир Таймуразович

Подпись В.Т. Абаева заверяю
Проректор ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский
государственный университет имени
Коста Левановича Хетагурова»
Д.ист.н., профессор



Туаева Берта Владимировна

