

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Малай Василия Игоревича на тему

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

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3– органическая химия.

Актуальность избранной темы

Реакции орто-хинонов с аммиаком, алкил- и арил-аминами охватывают широкий спектр интенсивно изучаемых областей химии реакционноспособных промежуточных соединений, используемых для легкой и селективной биофункционализации белков, синтеза пяти- и шестичленных N, O-гетероциклов, *о*-аминофенолов и редокс-активных лигандов термически и светопереключаемых координационных соединений переходных металлов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и приложения, содержит 25 рисунков и 7 таблиц. В первой главе автором представлен обзор литературных данных, включающий реакции *о*-бензохинонов с аминами, тиолами, спиртами, карбонильными и метиленактивными соединениями. Литературный обзор достаточно полно описывает взаимодействие *о*-хинонов с различными нуклеофилами.

Во второй главе приведено обсуждение полученных соискателем результатов, которое можно разделить на синтетическую часть, изучение полученных соединений различными физико-химическими методами, квантово-химические расчеты. В третьей главе описаны экспериментальные методики и данные физико-химических измерений полученных соединений. В заключении приводятся выводы диссертационной работы, а также список сокращений. Диссертация изложена на 141 странице, содержит 109 схем, 25 рисунков, 7 таблиц и приложение. Список цитируемой литературы содержит 157 ссылок.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных Малай В. И. результатов не вызывает сомнений, по следующим причинам: 1) Структура синтезированных автором соединений подтверждена широким спектром современных физико-химических методов анализа, таких как двумерной спектроскопии ЯМР-, ЭПР-, ИК-, УФ спектроскопия, масс-спектрометрия элементным и рентгеноструктурным анализом. 2) Автором использованы современные квантово-химические расчетные методы для расчета

механизмов исследуемых реакций.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Диссертационная работа Малай В. И. характеризуется высокой степенью обоснованности полученных им результатов, выводов, рекомендаций и заключений, сделанных им на основе результатов собственных исследований. В частности, в диссертационной работе Малай В. И. представлены исчерпывающие доказательства структуры полученных производных соединений. Достаточно достоверно с применением современного инструментария квантово-химических расчетов показан механизм реакции о-бензохинонов с аминами и другими нуклеофилами. Автором применен широкий спектр методов исследования, проведена грамотная интерпретация полученных результатов.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научная новизна диссертационной работы Малай В. И. в целом отображена в выводах к работе и заключается в следующем:

1. 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;
2. 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;
3. Разработана методика синтеза ранее неизвестных 6-(трет-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов;
4. Найдено, что взаимодействие 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с вторичными алифатическими аминами приводит к сужению цикла хинона по ANRORC механизму;
5. Взаимодействием 6-(трет-бутил)-4-(ариламино)-3-нитроциклогекса-3,5-диен-1,2-дионов с ацетоном получены ранее неизвестные 4,5-диоксопроизводные 1H-циклопента-[b]пиридинов;
6. Предложен простой, одnoreакторный метод трехкомпонентного синтеза этих дионов путем взаимодействия 3,5-ди-(трет-бутил)-6-нитро-1,2-бензохинона с анилином и ацетоном;
7. Установлено, что взаимодействие 3,5-ди-(трет-бутил)-1,2-бензохинона с о-фенилен-диаминами приводит к образованию широкого спектра продуктов, в зависимости от строения о-фенилендиамина, соотношения реагентов и выбранного растворителя;
8. Разработана методика синтеза производных 10H-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-она;

9. Установлено, что 10Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-10-оны проявляют окислительные свойства, а в их электронных спектрах поглощения проявляются широкие полосы поглощения в диапазоне 500-850 нм, что перспективно для фотоэлектрических применений;

10. Было выяснено, что 12Н-хиноксалино[3,2,1-kl]феноксазин-12-он, содержащий сопряженные вицинальные гидроксильные и карбонильные группы, является удобным лигандом для построения комплексов переходных металлов.

Малай В. И. проявил себя как искусный химик-синтетик, работа которого часто связана не просто с синтезом, но и с идентификацией и хроматографическим разделением целевых продуктов из многокомпонентных смесей. Диссертанта отличают полное понимание природы происходящих реакций.

Теоретическая и практическая значимость работы

Реакции орто-хинонов с аммиаком, алкил- и ариламинами охватывают широкий спектр интенсивно изучаемых областей химии реакционноспособных промежуточных соединений, используемых для легкой и селективной биофункционализации биологических молекул, синтеза пяти- и шестичленных N, O-гетероциклов, o-аминофенолов и редокс-активных лигандов термически и светопереключаемых координационных соединений переходных металлов. Данная способность соединений переходных металлов лежит в основе их применения в различных каталитических процессах трансформации органических молекул и активации малых молекул.

Публикации

Материал диссертации в полной мере отражен в научных публикациях. Результаты исследований Малай В. И. изложены в 8 научных публикациях, в том числе основные научные результаты были опубликованы в 2 статьи в журнале «Tetrahedron» и статья в журнале «Organic & Biomolecular Chemistry».

Замечания по диссертационной работе

Вместе с тем, следует отметить ряд недостатков, имеющих место в диссертационной работе:

1. В диссертации большое количество опечаток, ошибок, неправильной пунктуации.
2. В диссертации не приведено в каких публикациях отражено содержание работы.
3. В оглавлении встречается подряд 11 раз «взаимодействие» и 4 раза «реакция».
4. Литературный обзор достаточно полный, но мало работ за последние 5 лет и автор не ссылается на работы Л. Ю. Ухина, которые проводились по этой тематике в НИИ ФОХ ЮФУ.
5. К сожалению, автором во многих схемах пронумерованы общие структуры

соединений. Согласно ГОСТу, нумерация должна быть приведена ко всем формулам и схемам кроме общих и должна трактоваться однозначно.

6. На защиту выносятся основные результаты, а «оказалось» им не является

7. На схеме 88 (по диссертации) сумма выходов похожих соединений превышает 100%. Это как?

8. Не указано кто проводил квантовохимические расчеты, РСА съемку и ЭПР измерения?

Как и всякая интересная работа, диссертация вызывает ряд вопросов:

1. Возможна ли реакция в других растворителях, например ацетонитриле, других спиртах?

2. По какому принципу были, в реакции на схемах 88 и 96 (по диссертации), выбраны амины?

3. Проводились ли реакции с другими С- и N-замещенными *орто*-фенилен-диаминами?

Данные замечания касаются, в основном, оформления, вопросы же носят дискуссионный характер, определяемый повышенным интересом к результатам исследования, и не влияют на высокую оценку, которую заслуживает представленная диссертационная работа.

Заключение

В заключении можно отметить, что диссертационная работа выполнена на высоком уровне, результаты которой отражены в публикациях в научных журналах и доложены на научных конференциях. Выводы, сделанные диссертантом, логически обоснованы и соответствуют основным результатам исследований. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия, пунктам. п. 1.Выделение и очистка новых соединений, п. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, п. 8. Моделирование структур и свойств биологически активных веществ, п. 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Диссертация Малай Василия Игоревича "Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди-(трет-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитро-производного с арил- и алкиламинами" выполнена на высоком уровне и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития органической химии.

С учетом вышеизложенного считаю, что диссертация "Новые ароматические и гетероциклические структуры на основе реакций 3,5-ди-(трет-бутил)-о-бензохинона и его 6-нитропроизводного с арил- и алкиламинами" отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 2 Положения о присуждении

ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет» в его действующей редакции, и ее автор, Малай Василий Игоревич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Официальный оппонент

кандидат химических наук

(специальность 02.00.03 «Органическая химия»),

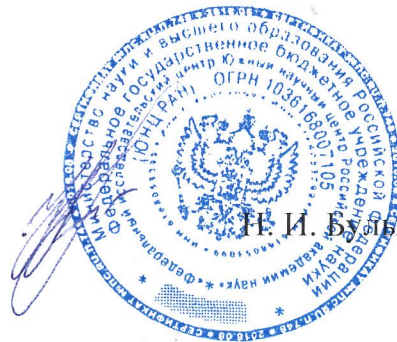
старший научный сотрудник ЮНЦ РАН

Е. Н. Шепеленко

Подпись к.х.н., с.н.с. ЮНЦ РАН Шепеленко Е.Н.

заверяю ученый секретарь Южного

научного центра РАН, к.б.н.



344103 г. Ростов-на-Дону,

ул. Р. Зорге д. 56/2 кв. 64

E-mail: evshep@aaanet.ru

Телефон: 8(904)4452931

26 сентября 2023 г