

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по науке

Уральского федерального университета им.  
первого Президента России Б. Н. Ельцина,

\_\_\_\_\_ Германенко А. В.

28 декабря 2022 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Руковец Татьяны Анатольевны

“Реакции 4-амино-1,2-нафтохинонов с нитрозилсерной кислотой и  
аминонуклеофилами”, представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Руковец Т. А., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполнена в Красноярском государственном педагогическом университете им. В.П. Астафьева и посвящена поиску и изучению новых реакций 4-амино-1,2-нафтохинонов. Актуальность работы вытекает из большого теоретического и практического значения производных 1,2-нафтохинона, которые являются составной частью важных в физиологическом отношении природных соединений и структурной основой веществ, обладающих широким спектром полезных свойств.

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы, состоящий из 137 наименований. По материалам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации диссертационных исследований, и 14 тезисов докладов. Во введении автор достаточно убедительно обосновывает выбор

темы диссертации, формулирует цели работы, ее актуальность, научную новизну и практическое значение.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор по синтезу и свойствам 1,2-нафтохинона и его производных, в том числе по реакциям аминирования 1,2-нафтохинона ароматическими и алифатическими аминами и оксимирования, которым в диссертации уделено много внимания. Кроме того, проанализированы реакции 1,4-нафтохинонов и их аминокпроизводных с нингидрином и синтетические подходы к феназинам и феназин-N-моно/диоксидам. Хорошо и понятно описан раздел, посвященный бейрутской реакции с фуроксанами (схемы 36–41), чего не скажешь о реакциях на схемах 27–30, которые явно требуют пояснений, в частности, механизм образования соединений **60**. В целом, обзор объемом 28 страниц хорошо и грамотно написан и дает достаточно полное представление о работах предыдущих исследователей в области производных 1,2-нафтохинона.

Собственные исследования автора приведены в главе 2, в которой обсуждаются полученные экспериментальные результаты. Обсуждение начинается с превращения 4-ариламино-1,2-нафтохинонов в 7-оксиды бензо[*a*]феназин-5,6-дионон под действием нитрозилсерной кислоты. Утверждается, что оно протекает по катион-радикальному механизму, поскольку требует использования избытка нитрозилсерной кислоты в уксусной кислоте, что, по-видимому, из-за частичного протонирования атома азота препятствует обычному электрофильному замещению при двойной связи. Однако, сама циклизация 2-нитрозодифениламинов в феназин-N-оксиды не является тривиальной и требует пояснений, т.к. ранее для их получения использовались 2-нитродифениламины (*J. Chem. Soc.*, **1971**, 2085). В связи с тем, что реакции с нитрозилсерной кислотой составляют лишь малую часть работы, непонятно, почему она фигурирует в названии всей диссертации.

Особый интерес представляет взаимодействие 7-оксидов бензо[*a*]феназин-5,6-дионон с метанольным раствором щелочи и пирролидином, протекающее по типу бензильной перегруппировки. Установлено, что 7-оксиды бензо[*a*]феназин-5,6-дионон при действии гидроксида калия при комнатной температуре теряют молекулу CO<sub>2</sub> и превращаются в 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-оны, в то время как реакция с пирролидином в мягких условиях останавливается на стадии

образования 11-(пирролидин-1-карбонил)-11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-ол-10-оксидов.

Аминирование 4-ариламино-1,2-нафтохинонов, полученных путем взаимодействия 3,4-диоксонафталин-1-сульфоната натрия с ариламинами, первичными алифатическими и ароматическими аминами, ведет к получению широкого ряда 2-амино-4-иминонафталин-1-онов, структуры которых надежно установлены методами двумерной ЯМР спектроскопии (NOESY, HMBC, HSQC). Реакцией полученных 2-амино-4-иминонафталин-1-онов с гидроксиламином синтезированы 2-амино-4-(гидроксиимино)нафталин-1-оны, оксимное строение которых было подтверждено методом РСА. В работе также изучено взаимодействие 4-ариламино-1,2-нафтохинонов и 2-амино-4-(гидроксиимино)нафталин-1-онов с нингидрином, что привело к получению новых конденсированных полициклических систем.

Завершая анализ полученных диссертантом результатов, следует отметить, что наряду с разработкой новых методов получения различных конденсированных гетероциклических систем на основе 1,2-нафтохинона, в работе продемонстрирована изомеризация 4-ариламино-1,2-нафтохинонов в 2-ариламино-1,4-нафтохиноны. Таким образом, настоящая диссертационная работа вносит существенный вклад в синтетическую органическую химию, сделав более доступными для дальнейших исследований целый ряд сложных полициклических гетероциклов.

Глава 3 включает экспериментальную часть работы и содержит описание методов синтеза и характеристики всех вновь полученных соединений. Все методики, спектральные и аналитические данные оформлены аккуратно, в одном стиле и тщательно выверены. Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными методами и РСА, а их чистота контролировалась данными элементного анализа или HRMS.

В целом, кандидатская диссертация Руковец Т. А. производит хорошее впечатление. Это интересная и добротнo выполненная экспериментальная работа, имеющая не только научное, но и практическое значение, поскольку она посвящена новым производным 1,2-нафтохинона, многие представители которого представлены в природе и обладают целым рядом полезных свойств. Выводы,

сделанные в работе, полностью обоснованы, а строение всех полученных веществ надежно доказано с привлечением всех современных методов анализа, включая 2D ЯМР и РСА. Автор хорошо владеет современными методами установления структуры органических соединений и правильно трактует полученные экспериментальные данные.

Обсуждение результатов написано грамотно и профессионально, а схемы реакций выполнены аккуратно и практически без опечаток, но на схеме 41 в структуре **85** отсутствует R, а на стр. 56 должно быть **21з**. Использованная в работе сплошная нумерация соединений очень неудобна для чтения и поиска соединения в экспериментальной части. Кроме того, желательно, чтобы нумерация в автореферате и в диссертации совпадала. Опять же, для удобства читателей, необходимо было обсудить механизм взаимодействия между двумя электрофильными субстратами (схема 27) и явно нетривиальной реакции, представленной на схемах 29 и 30. Других замечаний по оформлению и написанию диссертации нет, однако, при ознакомлении с текстом работы, возникли следующие вопросы:

1. Структуры **17ж** и **22е** являются одним и тем же соединением, записанным в разных таутомерных формах. Какая из них правильная?
2. Движущей силой изомеризации 4-ариламино-1,2-нафтохинонов в 2-ариламино-1,4-нафтохиноны является только ВМВС или есть и другие факторы?
3. Непонятно, какую роль выполняет нитрит натрия в реакциях на схемах 45 и 46 и почему образуются феназин-оксиды, а не феназины?

Работа представляет несомненный интерес для химиков-органиков, работающих в области нафтохиноновых производных и читающих лекции в вузах. Результаты работы можно рекомендовать для использования в курсах “Органическая химия”, “Химия гетероциклических соединений” и при разработке новых типов функциональных гетероциклических соединений в Пермском, Московском, Санкт-Петербургском, Саратовском, Иркутском университетах, Уральском федеральном университете, Институте органической химии (ИОХ),

Институте органического синтеза УрО РАН (г. Екатеринбург), Институте органической химии УНЦ РАН (г. Уфа), Иркутском институте химии СО РАН.

В целом, автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации, которая вносит ощутимый вклад в химию 1,2-нафтохинона. Работа выполнена на высоком научном уровне и производит хорошее впечатление. Диссертация Руковец Татьяны Анатольевны на тему «Реакции 4-амино-1,2-нафтохинонов с нитрозилсерной кислотой и аминонуклеофилами» представляет собой актуальное исследование и отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Руковец Татьяна Анатольевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. – Органическая химия.

Отзыв утвержден на заседании кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений УрФУ, протокол № 4 от 26 декабря 2022 г.

Зав. кафедрой органической химии и  
высокомолекулярных соединений  
Института естественных наук и математики  
Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия»,

 Сосновских Вячеслав Яковлевич

27 декабря 2022 г.

Почтовый адрес: Россия, 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
тел. 8-952-729-7608; e-mail: vy.sosnovskikh@urfu.ru