

О Т З Ы В
на автореферат диссертации Руковец Татьяны Анатольевны,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Диссертационная работа Руковец Т.А. является интересным и важным исследованием в области химии хиноидных соединений. Хиноны составляют довольно большую часть природных продуктов, продуцируемых микроорганизмами, растениями и животными. Значительное число природных и синтетических хинонов обладает ценными биологическими свойствами и используется в современной медицине для лечения разнообразных заболеваний.

Химия хиноидных соединений включает в себя несколько классов хинонов. Некоторые из них, например, 1,4-бензохиноны, 1,4-нафтохиноны и 9,10-антрахиноны изучены весьма основательно, другие, как 1,2-нафтохиноны, в значительно меньшей степени. Поэтому исследования в области химии 1,2-нафтохинонов представляют значительный интерес и являются вполне актуальными.

Автором диссертационной работы достигнуты все поставленные цели и получены интересные результаты, изложенные в шести пунктах раздела «Научная новизна и теоретическая значимость работы» реферата. Все эти результаты являются оригинальными и их новизна не подлежит сомнению.

В ходе выполнения диссертационного исследования Руковец Т.А. получила значительное число новых соединений (44 соединения), структура которых была надежно установлена с помощью современных методов физико-химического анализа: различных методик одномерной гомоядерной и двумерной гетероядерной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК- и УФ-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и рентгеноструктурного анализа. Примером очень квалифицированного использования этих методов может служить установление геометрии двойной $\text{C}(4)=\text{N}$ связи в (4*E*)-2-(бутиламино)-4-(фенилимино)нафталин-1(4*H*)-оне (**76**). Сильное впечатление производит также установление структуры гексациклических продуктов реакции 4-ариламино-1,2-нафтохинонов типа (**1**) с нингидрином (**14**) и пентациклических продуктов реакции 2-(арил(алкил)амино)-4-(гидроксиимино)нафталин-1(4*H*)-онов типа (**9**) с тем же нингидрином (**14**) что, несомненно, определяется высоким профессиональным уровнем соискателя.

Полученные Руковец Т.А. результаты изучения химических свойств некоторых 1,2-нафтохинонов интересны также тем, что они вызывают желание провести теоретические исследования механизмов ряда реакций методами квантовой химии с целью определения

их энергетического профиля: нахождения структуры переходных состояний отдельных стадий, установления барьеров их активаций и определения скоростьлимитирующей стадии. Это относится, прежде всего, к механизму превращения 7-оксидов бензо[*a*]феназин-5,6-дионов типа (2) в 11*H*-индено[1,2-*e*]хиноксалин-11-оны типа (3) и к механизму изомеризации 4-ариламино-1,2-нафтохинонов типа (1) в 2-ариламино-1,4-нафтохиноны типа (10).

Сложные структурные исследования нередко приводят к появлению ряда вопросов. В случае материала диссертации Руковец Т.А. они заключаются в следующем:

1. На рисунке 1 представлена структура соединения (5a) с указанием значений химических сдвигов всех протонов. Как делалось отнесение сигналов всех ароматических протонов? Почему сигнал протона Н-4 находится в самом слабом поле (8.73 м.д.)? Не может ли он быть сигналом протона Н-1? Присутствует ли в этом соединении внутримолекулярная водородная связь между протоном НО-группы и одним из элементов структуры соединения (5a): атомом О⁻, атомом О С=О группы или третичным атомом N пирролидинового цикла, что можно было бы установить методом ИК-спектроскопии?
2. При анализе ИК-спектра триона (12a) автор делает вывод, что широкая интенсивная полоса в области 3220 – 3420 см⁻¹ относится к валентным колебаниям О-Н связей двух ОН-групп, связанных межмолекулярными водородными связями с двумя С=О группами другой молекулы этого триона. Снимались ли ИК-спектры соединения (5a) с разбавлением его растворов в таких растворителях как ССl₄ или СНCl₃? Не были ли обнаружены при этом внутримолекулярные водородные связи, образование которых представляется возможным?
3. Было ли соединение (3a) получено ранее?

Тщательное ознакомление с материалом автореферата привело нас к необходимости сделать несколько замечаний.

Замечания общего плана:

1. Поскольку Татьяна Анатольевна сменила фамилию после замужества, следовало после фамилии Руковец поставить на титульном листе в скобках девичью фамилию – Лященко. Если этого нельзя было сделать по каким-то причинам на титульном листе, то данное уточнение следовало сделать в ссылке на статью № 2 списка публикаций автора.
2. По нашему мнению название диссертационной работы не отражает полностью суть выполненных автором исследований. Такое название как «Реакции 4-

амино-1,2-нафтохинонов с аминонуклеофилами, нитрозилсерной кислотой и нингидрином» было бы всеобъемлющим.

Замечания частного порядка:

1. В схемах 5 и 6 не приведены условия проведения реакций; в схеме 8 не указана температура реакции и выход продукта (**1ж**); в схемах 1, 3, 7 - 12 не указано время реакций, а в схеме 9 не указана к тому же температура реакции.
2. В схемах 2 и 3, где рассматриваются предполагаемые механизмы реакций, следовало бы обозначить все представленные интермедиаты большими буквами русского или, по крайней мере, латинского алфавита. Непонятно, почему в схеме 3 один из находящихся в квадратных скобках интермедиатов обозначен цифрой 4? Образование этого интермедиата в ходе рассматриваемой реакции никак не доказано, оно лишь предполагается.
3. Название «N-пирролидиноил» одного из радикалов в положении 11 соединений типа (**5**) является более предпочтительным, чем использованное «пирролидин-1-карбонил».
4. Непонятно, как надо нумеровать соединения типа (**5**) в схеме 4: (**5а-в**), как написано, или (**5а,б,д**)?
5. Обозначения радикалов в соединении (**7е**) (схема 7) должны быть такими: X=Br, R=4-Me-Ph, R₁=n-Bu, а не X=Br, R=4-Me-Ph, R₁=4-Me-Ph, как указано в тексте.
6. В схеме 9 исходными должны быть соединения (**7а-з**) а не (**7а-ж**). Равным образом это относится и к продуктам типа (**9**). Кроме того, в обозначениях продуктов типа (**9**) пропущено (**9ж**) X=H, R₁=n-Bu и неправильно обозначен (**9з**) X= H, R₁=4-OMe-Ph.
7. В рисунке 10 обозначение радикала R для соединения (**9ж**) должно быть n-Bu, а то значение, что приведено (R=4-OMe-Ph), относится к соединению (**9з**).
8. Правильным названием соединения (**7к**) (стр. 17) должно быть (4E)-2-(3-метилфениламино)-4-(3-метилфенилимино)нафталин-1(4H)-он.
9. В списке публикаций в статьях № 1 и № 4 не приведены номера томов указанных журналов, а в статье № 3 допущена неточность в названии журнала. Слово «Академия» пишется в нем с заглавной буквы.
10. Прилагательные, характеризующие статус различных конференций и съездов (Международные, Всероссийские, Межрегиональные), пишутся с заглавной буквы (см. стр. 7).

Пространный ряд мелких замечаний не может, конечно, оказать негативного влияния на общую положительную оценку диссертационной работы Руковец Т.А..

Обсуждаемая работа является профессионально выполненным исследованием, вносящим значительный вклад в развитие химии 1,2-нафтохинонов.

Диссертационная работа Руковец Т.А. соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям по специальности 1.4.3. – Органическая химия, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Новиков Вячеслав Леонидович,
доктор химических наук, главный научный сотрудник
лаборатории органического синтеза природных соединений
Тихоокеанского института биоорганической химии
им. Г.Б. Елякова ДВО РАН

Пелагеев Дмитрий Николаевич,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории органического синтеза природных соединений
Тихоокеанского института биоорганической химии
им. Г.Б. Елякова ДВО РАН;
e-mail: pelageev@mail.ru

Подписи Новикова В.Л. и Пелагеева Д.Н. удостоверяю.
Начальник Отдела кадров ТИБОХ ДВО РАН Полянская Г.И.



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук

690022, Владивосток, Проспект 100 лет Владивостоку, 159

факс: (423) 231-40-50

тел.: (423) 231-14-30

Эл. почта: office@piboc.dvo.ru

<http://www.piboc.dvo.ru>