

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кудрявцевой Екатерины Нодаровны «Разработка методов функционализации 2,3,5,6,7,8-гексафтор-1,4- нафтохинона»

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

Диссертационная работа Кудрявцевой Е.Н. посвящена разработке новых методов функционализации перфтор-1,4-нафтохинона (почему-то в формулировке цели работы диссертант заявляет этот субстрат во множественном числе). Работа **актуальна**, поскольку ее результаты открывают оригинальные пути синтеза новых производных нафтохинона, что в конечном итоге увеличивает вероятность обнаружения в этом ряду соединений с полезными свойствами, в том числе с высокой биологической активностью.

Взяв в качестве электрофильного субстрата молекулу с 4-мя электрофильными центрами в хиноновом фрагменте, а в качестве нуклеофильных реагентов – гетерофункциональные нуклеофилы или бинарные нуклеофильные системы, диссертант «сконструировала» реакционные системы, в которых возможны различные комбинации электрофильных и нуклеофильных центров. В итоге такой «комбинаторный» подход позволил реализовать различные реакционные пути, приводящие к целой гамме производных перфтор-1,4-нафтохинона, в том числе гетероаннелированных к хиноидному фрагменту. Это, в свою очередь, обуславливает **практическую значимость работы**, расширяющей возможности тонкого органического синтеза и открывающей перспективы практического использования вновь синтезированных соединений. Открытие ряда весьма необычных химических трансформаций, например, реакции получения бензопиридоиндолдионов **15**, наряду с предположениями об их химизме, представляет несомненную **научную новизну** и расширяет фактологическую базу органической химии, в том числе – химии гетероциклических соединений.

Работа впечатляет многообразием изученных реакционных превращений и большим количеством синтезированных соединений весьма сложного строения. Это внушительный по объему, кропотливый, успешно заверченный и четко представленный в автореферате труд диссертанта. Поставленные задачи полностью решены, что лаконично, но исчерпывающе отражено в выводах по работе. Никаких сомнений в «диссертательности» работы нет.

Автореферат хорошо структурирован, «отфильтрован» от ненужных подробностей и легко воспринимается. Но, как и всякий химический текст со

специфическими сложностями оформления, он не лишен недочетов — как в плане логических несоответствий, так и в плане технических погрешностей.

Замечания и вопросы по существу автореферата:

1. В данной работе следует говорить об изучении биологической активности синтезированных соединений, а не об их физиологической активности (с. 2).
2. Вызывает вопросы химизм образования бензоиндолдионов **6**, изображенный на схеме 2.4, а именно:
 - 1) сомнительно, что в соединении **5** в первую очередь протонируется карбонильная, а не аминогруппа;
 - 2) но даже если это допустить, в первую очередь должна протонироваться сопряженная с аминогруппой карбонильная группа, а не та, которая запротонирована в интермедиате **B**;
 - 3) в любом случае в протонированной молекуле **5** азот несет положительный заряд, с соответствующими последствиями для нуклеофильности;
 - 4) кроме того, предполагаемый кислотный катализ плохо согласуется с отмеченным фактом невозможности осуществления этой реакции при добавлении сильных кислот (с. 6).
3. На с. 10 утверждается, что «при введении заместителя в положение 1 [5-аминопиразола] стерический фактор препятствует конденсации по аминогруппе, и роль нуклеофила играет атом азота в положении 2». Это диссонирует с высказанным на с. 8 предположением, что возможность реакции по экзоциклической аминогруппе обусловлена реализацией 3-аминотаутомерной формы. К тому же заместитель при азоте в положении 1 ближе к азоту в положении 2, чем к экзоциклической аминогруппе.
4. Почему использован термин «многокомпонентная реакция» (с. 10) вместо более точного термина «трехкомпонентная реакция»?
5. Хотелось бы получить ответ на вопрос, чем обусловлена необходимость столь большого (10-кратного) избытка пиридина при получении бетаинов **14**.
6. В изображенном на схеме 4.6 предполагаемом химизме образования бензопиридоиндолдионов **15** непонятно, откуда при переходе **B** → **C** в интермедиате **C** вместо ацетильной группы появляется водород.
7. Сомнительно, что соли **21** и **22** не подвергаются «нейтрализации» соляной кислотой (с. 15). Как это установлено? При высоком

коэффициенте экстинкции аниона заметное окрашивание растворов будет наблюдаться и при практически полной «нейтрализации» солей.

Замеченные технические погрешности оформления:

1. «...Нагревание **5a** при кипении в уксусной кислоте...» (с. 6), «...нагревание при кипении соединения **9j** в уксусной кислоте...» (с. 9) – неудачная лексика.
2. Схема 3.2 неправильно озаглавлена – соединения **10** не являются цвиттер-ионными.
3. На схеме 3.3 в структуре соединений **11** отсутствует аминогруппа.
4. «...Для 3-замещенных исходных аминопиразолов **8m, 8n**...» (с. 9) – но это 1-замещенные аминопиразолы, а 3-замещенные – это соединения **8k, 8l**.
5. В подписи к рис. 3 указано «**14b**», тогда как в тексте обсуждается бетаин **14d**.
6. На с. 13 перед ссылкой на схему 4.4 приведен номер соединения «**15b**», тогда как на самой схеме 4.4 продукт конденсации с ацетилацетоном имеет номер **15a**.
7. На с. 16 вместо «бетаина **1**» должно быть «бетаина **16**». Кстати, ничего не сказано, как был получен этот бетаин.
8. Сокращенное название «имидазо[1,2-*a*]пиридиндион» для соединений **26** (с. 17) не подходит, поскольку дионовая группировка находится в другом фрагменте молекулы.
9. На схеме 5.2 неверно обозначены интермедиаты: вместо **B, C, D, E** должно быть **A, B, C, D**, соответственно.
10. Замечены опечатки: в слове «предполагаемый» на с. 6 (напечатано «предполагаемая»), в слове «карбонильной» на с. 17 (напечатано «карбрнильной») и в пункте 4 «Выводов» (с. 22) – напечатано «де» вместо «же».

Следует подчеркнуть и положительные моменты оформления: количество замеченных опечаток минимально, а пунктуационные ошибки практически отсутствуют, что является большой редкостью для авторефератов.

Высказанные замечания не носят принципиального характера, при этом некоторые из них дискуссионны; они ни в коей мере не умаляют отмеченных выше несомненных достоинств работы.

Таким образом, из рассмотрения разделов автореферата «Общая характеристика работы», «Основные содержание работы» и «Выводы» следует, что

диссертант успешно справилась с задачами исследования и получила **ценные научные и практические результаты**. **Достоверность полученных в работе результатов и обоснованность сделанных по ней выводов** обеспечены использованием современных методов доказательства строения. **Выводы** по работе соответствуют результатам проведенных исследований. Представленные **публикации** диссертанта адекватно и в полной мере отражают основное содержание работы. Результаты работы **апробированы** на международных и всероссийских научных конференциях.

На основании изложенного заключаю, что, судя по автореферату, **рецензируемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития органической химии**, а именно, в ней разработаны препаративные методы функционализации перфтор-1,4-нвфтохинона моно-, би- и тридентантными нуклеофилами и бинарными нуклеофильными системами.

Судя по автореферату, рецензируемая диссертационная работа по тематике, объектам и методам исследования, обработке и трактовке результатов, представленным на защиту новым научным положениям **соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.3 – органическая химия**. По актуальности, новизне, уровню решения поставленных задач, научной и практической ценности полученных результатов она полностью **отвечает требованиям**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), а ее автор **Кузнецова Екатерина Нодаровна** безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Зав. кафедрой химической технологии
органических красителей и фототропных соединений
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(технического университета) д-р хим. наук, профессор,
почетный работник сферы образования РФ  С.М. Рамш

23 сентября 2025 г.

Подпись 
 Михайлов
Начальник отдела кадров 



Контактные данные:

ФИО: Рамш Станислав Михайлович

Почтовый адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Телефон: +7 (911) 724-26-42

e-mail: sramsh@spbti.ru

Наименование организации (полное / сокращенное):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет) / СПбГТИ(ТУ)