

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации Алгаевой Наталии Эдуардовны «Перегруппировка Мамедова в синтезе новых бензимидазолилхинолинов, бензимидазолилхиноксалина и пирролилбензимидазолонов», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Ценность новых синтетических методов в органической химии возрастает прямо пропорционально потребностям человечества в производстве эффективных и недорогих лекарственных препаратов, органических полупроводников, красителей, фотохромов, люминесцентных материалов. Одним из таких методов для создания сложных гетероциклических ансамблей является открытая сравнительно недавно перегруппировка Мамедова, позволяющая на основе реакций сравнительно простых синтетических блоков, производных хиноксалинонов, с рядом динуклеофилов, получать широкий набор различных 2-гетарилбензимидазолов и их функциональных производных.

В этой связи работа Алгаевой Н.Э. по разработке методов синтеза сложных бигетероциклических соединений из недорогих и доступных исходных реагентов, таких как этиловый эфир 2-(хиноксалин-2(1*H*)-он-3-ил)уксусной кислоты и его моно – и дибромпроизводных, *o*-фенилендиамин и его функциональных производных, 3-ароилхиноксалин-2-она, малононитрила, изатина, алифатических аминов и спиртов представляется современным, методологически ценным и актуальным исследованием.

Помимо того, что автором в ходе работы было синтезировано около сотни новых соединений, были достигнуты и цели, поставленные в начале диссертационного исследования. К ним относятся: а) синтез 2,2'-бихиноксалин-3,3'(4*H*,4'*H*)-дионов и эфира 3-(1*H*-бензимидазол-2-ил)-6,7-дихлорохиноксалин-2-карбоновой кислоты; б) получение 5-(бензимидазол-2(3*H*)-он-1-ил)пирролокарбонитрилов с аминными и алкоксильными фрагментами в положении 2 и арильными заместителями в положении 4 пиррольного кольца наряду с другими продуктами этой реакции – аннелированными пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-онами; в) синтез 1*H*,1'*H*-спиро[хинолино-4,2'-хиноксалин]-2,3'(3*H*,4'*H*)-дионов и их перегруппировка в 4-(бензимидазол-2-ил)хинолин-2(1*H*)-оны.

Заслуживающим особого уважения в автореферате является раздел, описывающий кислотно-катализируемые перегруппировки в многокомпонентных системах, где диссертантом особенно подробно было изучено влияние различных факторов (полярность растворителя, соотношение реагентов, температура, время процесса, влияние имеющихся в субстрате функциональных групп и природа основания (нуклеофила)) на выходы бигетероциклов **16**, **17** и продукта аннелирования, пирролохиноксалинона **18**.

Хотелось бы также отметить интересный предложенный Наталией Эдуардовной подход направленного синтеза 1*H*,1'*H*-спиро[хинолино-4,2'-хиноксалин]-2,3'(3*H*,4'*H*)-дионов с использованием в качестве исходного субстрата изатина (или его 5-фторпроизводного), с последующей перегруппировкой Мамедова полученных спиропроизводных до 4-(бензимидазол-2-ил)хинолин-2(1*H*)-онов. Учитывая доступность функциональных производных изатина,

включая его гетероциклические аза-аналоги, можно надеяться на успешное продолжение работ по получению полиазотистых гетероциклов.

В целом, при знакомстве с авторефератом диссертации у меня не возникло серьезных вопросов и замечаний по тексту.

В качестве некоторых корректирующих моментов можно добавить лишь следующие комментарии:

- ✓ Из автореферата непонятно, насколько новыми (неизвестными ранее) являются *классы* синтезированных в исследовании бигетероциклических систем: 2,2'-бихиноксалин-3,3'(4*H*,4'*H*)-дионон; 5-(бензимидазол-2(3*H*)-он-1-ил)пирролокарбонитрилов; пирроло[1,2-*a*]хиноксалин-4(5*H*)-онон; 1*H*,1'*H*-спиро[хинолино-4,2'-хиноксалин]-2,3'(3*H*,4'*H*)-дионон; 4-(бензимидазол-2-ил)хинолин-2(1*H*)-онон;
- ✓ Автор уделяет большое внимание в автореферате составлению таблиц синтезированных соединений, которые в сумме занимают пространство чуть более 2-х страниц. В то же время механизмам исследуемых реакций уделено гораздо меньше внимания. Мне кажется, если бы были приведены детали перегруппировок Мамедова I и II типа в изученных превращениях, реферат смотрелся бы более привлекательно;
- ✓ В реакции образования 2,2'-бихиноксалиндионон **7f-h** и **7'f-h**, прослеживается явное изменение региоселективности при переходе от  $R^1 = F$  к  $R^1 = Cl$  и к  $R^1 = Br$ . С чем связан этот эффект, с электронными или стерическими факторами; пробовала ли автор вводить в реакцию соответствующее иодпроизводное **2** ( $R^1 = I$ )?
- ✓ Другая интересная особенность, связанная с наличием атомов фтора в ядре 3-ароилхиноксалинонон, выражается в исключительном образовании 5-(бензимидазол-2(3*H*)-он-1-ил)пирролокарбонитрилов в случаях трехкомпонентных реакций **1** ( $R^{1,2} = F$ ) (стр. 11, табл.3, № 11 и 23). Чем можно объяснить селективность образования только бигетероциклов **16gb** и **16gd**?
- ✓ В названии таблицы 6 (стр. 15) указаны неправильные номера продуктов - 1*H*,1'*H*-спиро[хинолино-4,2'-хиноксалин]-2,3'(3*H*,4'*H*)-дионон: **17a-c**, **18a-c**;
- ✓ Хотелось бы, чтобы автору на основе большого количества полученных новых бигетероциклических молекул удалось найти для них практические приложения, либо в качестве биологически активных соединений, либо в химии современных органических материалов.

Тем не менее, данные комментарии никоим образом не умаляют достоинств этой работы, и не снижают уровня новизны и значимости диссертационного исследования, а скорее служат стимулом к дальнейшим исследованиям в этой интересной и перспективной области азотистых би- и полигетероциклов.

Достоверность полученных Алгаевой Н.Э. результатов не вызывает сомнений, выводы диссертации вполне обоснованы. По данному исследованию опубликованы 3 статьи в научных журналах из списка Web of Science (Q1 – Q3)

Результаты проведенной работы были представлены на различных научных конференциях, включая всероссийские симпозиумы по органической химии.

Считаю, что работа «Перегруппировка Мамедова в синтезе новых бензимидазоллихинолинов, бензимидазоллихиноксалина и пирролилбензимидазолонов» по актуальности темы, объему выполненной работы, научной новизне и практической значимости ее результатов, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г.), а ее автор – АЛГАЕВА Наталия Эдуардовна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

С.н.с. лаборатории азотистых соединений  
Новосибирского института органической химии  
Сибирского отделения Российской академии наук

доц., к.х.н.

Мажукин Дмитрий Геннадьевич

ФГБУН Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН  
(НИОХ СО РАН)  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9  
тел. 8 (383) 330-88-67; e-mail: [d-mazhukin@yandex.ru](mailto:d-mazhukin@yandex.ru)