

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание учёной степени доктора химических наук

Филатовой Екатерины Александровны

«Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-

перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства»

по специальности 1.4.3. Органическая химия

Протонные губки на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина являются уникальной молекулярной платформой и важным инструментом в современной органической, аналитической химии, катализе. Открытие аномально высокой основности 1,8-бис(диметиламино)нафталина и его способности выступать в роли сильного, но малонуклеофильного основания стимулировало развитие новой области – химии протонных губок. Это направление охватывает поиск новых супероснований, изучение их структурных особенностей, реакционной способности и применения в органическом синтезе, биомедицине и технологиях. Протонные губки способствовали углубленному пониманию кислотно-основных взаимодействий, водородных связей, стереодинамики молекул и явились катализатором становления супрамолекулярной химии. Их исследование имеет как теоретическое, так и практическое значение, открывая пути для создания новых реагентов, каталитических систем и молекулярных контейнеров для протонов. С другой стороны, введение гетероатомов в полиядерные ароматические системы позволяет плавно изменять их оптические и электронные свойства, что имеет широкие перспективы применения во всевозможных электронных устройствах, органических светодиодах, транзисторах и фотовольтаических ячейках. К подобным гетероциклам относятся и производные перимидина, содержащие ацетиленовые группы, которые расширяют π -систему, не нарушая структурной жесткости, и позволяют проводить аннелирование дополнительных колец. В связи с этим, диссертационное исследование Филатовой Е. А., посвященное разработке эффективных методов синтеза и изучению физико-химических свойств алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, представляется **актуальным**.

По своей структуре диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам подобного рода. Она содержит введение, обзор литературы, обсуждение собственных результатов, экспериментальную часть, заключение, список сокращений и список литературы. Диссертационное исследование, изложенное на 371 стр., включает 314 схем, 49 рисунков и 20 таблиц. Список литературы содержит 437 наименований.

Во введении приводится обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость работы, личный вклад, а также определены основные положения, выносимые на защиту. Кроме того, приведен список конференций различного уровня, на которых были представлены основные результаты рецензируемой работы.

В первой главе диссертационного исследования проводится систематизация данных по свойствам и реакционной способности диалкилнафталинов, включая синтез олиго(арилен-этиниленов) на их основе, а также содержит раздел, посвященный синтезу и гетероциклизации *орто*-амино(алкинил)нафталинов. Обсуждение результатов включает три главы. Вторая глава содержит данные по синтезу и свойствам 2-алкинил-, 4-алкинил- и 2,7-диалкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, в том числе обсуждаются их основность, электронные спектры поглощения, «эффект поддержки» и каскадные гетероциклизации в бензо[*g*]индолы. В третьей главе представлен синтез, электронные спектры, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства олиго(арилен-этиниленов) и 1,4-диарилбута-1,3-дионов на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталинов, проводится анализ рентгеноструктурных данных, описывается синтез и свойства платинового комплекса на основе 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина. В четвертой главе приведены данные по синтезу и свойствам моно- и полиалкинилпроизводных 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, рассматриваются циклизации *пер*-алкинилпроизводных 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. В пятой главе «Экспериментальная часть» представлены подробные методики синтеза и физико-химические характеристики полученных веществ. Диссертация завершается «Заключением», в котором выполнено обобщение полученных результатов в виде обоснованных выводов на основании представленных экспериментальных данных.

В целом, диссертация Филатовой Е. А. является комплексным исследованием, содержащим ценные обобщения по стратегии синтеза и свойствам алкинилзамещенных 1,8-бис(диметиламино)нафталинов и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов. Разработанные методологические подходы, несомненно, могут найти применение при синтезе новых производных протонных губок нафталинового ряда. Работа отличается высокой степенью новизны и оригинальности, а также точностью формулировок и обоснованным объяснением основных наблюдаемых химических закономерностей протекания исследованных реакций.

Основные цели, поставленные соискателем ученой степени, успешно достигнуты, а сформулированные в стартовых разделах рукописи задачи решены. Работа выполнена на высоком научном уровне, базирующемся на применении широкого спектра физико-

химических методов анализа, в том числе данные ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения. Эксперимент описан в объеме достаточном для воспроизведения грамотным синтетиком. Вероятность плагиата в описании экспериментальных данных и их интерпретации полностью исключена. Научные положения диссертации подтверждаются многочисленными примерами синтеза соединений заданного строения. Структуры всех вновь полученных соединений могут считаться надежно доказанными. В связи с этим, полученные результаты представляются **достоверными**.

К основным достижениям диссертации можно отнести:

- разработку общих подходов к синтезу алкинильных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, основанных на реакции Соногаширы;
- выявление закономерностей изменения основных, оптических и электрохимических свойств алкинильных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина;
- создание оригинальных методов синтеза ряда гетероциклических систем, основанных на карбо- и гетероциклизации алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов.

Научная новизна работы отражена в системном подходе к синтезу алкинильных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, включая олигомеры типа олиго(арилэтиленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов, и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов. Показана специфика реакций Соногаширы и Глазера–Хея, применяемых при их получении. Обнаружена новая перегруппировка с участием палладиевого комплекса в реакции Соногаширы, приводящая к необычному продукту алкинилирования в случае 4,6,7,9-тетрабром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она и триметилсилилацетилена. Изучены реакции циклизации алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, приводящие к бензо[*g*]индолам через редкую [1,3]-миграцию *N*-метильной группы, а также найдены новые каскадные превращения с образованием сложных полициклических систем. При термоллизе *перу*-диалкинильных производных перимидинона наблюдалось образование представителей новой гетероциклической системы – 3,5-диаза-3*H*-добензо[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-онов. Детально исследованы молекулярные структуры, основность и кислотно-основные свойства синтезированных соединений. Предложена новая классификация заместителей по проявлению «эффекта поддержки», учитывающая их электронные и пространственные параметры. Обнаружены полидентатные протонные губки, способные к селективному монопротонированию. Изучено влияние строения и степени протонирования на оптические свойства полученных алкинилпроизводных.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов подтверждается возможностью экстраполяции разработанных методов на другие протонные губки и азотсодержащие конденсированные гетероциклы. Разработаны новые подходы к синтезу (поли)алкинил- и (ди)арилпроизводных таких соединений, как 1,8-бис(диметиламино)нафталин и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-он. Особое внимание уделено получению олигомеров, включающих от двух до четырёх фрагментов бис(диметиламино)нафталина, соединённых через ацетиленовые, бутадиеновые, диэтинилфениленовые или диэтинилнафтиленовые мостики. Интерес к подобным структурам обусловлен их способностью выступать в роли эффективных систем с переносом заряда. Важной особенностью является возможность изменения их оптических свойств под действием процессов протонирования/депротонирования. Примечательно, что полностью протонированные формы олигомеров начинают флуоресцировать, чего не наблюдается у их непротонированных форм.

Результаты исследований были апробированы на 9 профильных научных конференциях. По материалам диссертации соискателем **опубликовано** 20 статей в российских и международных научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ и входящих в 1-3 квартили. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Материал опубликованных автором работ и содержание рукописи диссертации соответствуют друг другу.

По своей сути работа оставляет после себя очень хорошее впечатление: изложенный материал имеет чёткую внутреннюю структуру и логику повествования, введение и литературный обзор написаны доступным языком и содержат в себе исчерпывающую информацию для понимания принципиальных особенностей химии алкинилзамещённых нафталинов. Важно также заметить, что хотя в работе и присутствуют опечатки и неточности, вследствие большого объема диссертации их удельный вес невелик.

Замечания по работе:

1. В диссертационном исследовании объединены алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов на том основании, что производные перимидинона могут быть легко превращены в протонные губки, а синтез их алкинильных производных в сопоставлении с протонными губками позволит подчеркнуть специфику последних в реакции Соногаширы (с. 11). Однако в тексте диссертации подобное сопоставление не проводится, а трансформация алкинилзамещённых перимидинов в протонные губки не проводилась. В связи с чем объединение двух разных классов органических соединений в одной работе кажется несколько искусственным.

2. Объем литературного обзора составляет 144 страницы, что представляется избыточным для понимания сути работы. При рассмотрении химических свойств алкинилпроизводных нафталина можно было бы ограничиться только процессами гетероциклизации с участием *орто*-амино(алкинил)нафталинов.

3. Замечания по схемам реакций: а) На некоторых схемах нитрилы изображены как изонитрилы (схемы 193, 205, 235, а также табл. 3). б) Из схемы к таблице 2 (с. 162) следует, что реакции соединений **544** проводились, в том числе, и с газообразным ацетиленом, хотя это не так. в) На рис. 6 (с. 169) в структуре тетрафторбората присутствует лишний протон. г) На с. 29 по тексту речь идет о пропаргиловой кислоте, а на схеме 25 изображена бутин-2-овая кислота. д) Присутствуют опечатки в структурах соединений **22H+** (с. 9), **136**, **137** (с. 46), **208** и/или **209** (положение заместителя R), **348** и **349** (с. 99), катализаторов на схемах 48, 52, 91, 137, 175, схеме к таблице 2. е) На схеме 259 отсутствует источник кислорода. ж) На схемах 263 (превращение **582** в **572**), 265 (**582**→**585**), 266 должен быть указан не Pd(0), а Pd²⁺.

4. Присутствуют опечатки по тексту: а) «1,4-диен» (вместо 1,3-диена) (с. 8). б) Соединение **478** не является сульфамидом (с. 136). в) На с. 234 соединение **616f** по тексту идет под номером **606f**, а соединение **643b** на с. 256 под номером **632b**. г) «1,4-бута-1,3-диеновым мостиком» (с. 237), а также небольшое количество неудачных фраз, например: «инертная атмосфера аргона» (с. 184), «1-NMe₂ служит нуклеофилом, а β-углеродный атом C≡C связи выступает в роли электрофила» (с. 190).

5. Замечания по экспериментальной части: а) В методике получения соединения **622** (с. 310) неверно указана масса анилина. б) В некоторых случаях значения КССВ приведены с точностью до сотых при частоте съемки 250 МГц (соединения **558b**, **623**). в) Для продуктов **625b,c**, **631** приведены неверные значения молекулярных масс. г) Для соединений **554a-d,f,g**, **625d**, **643b** отсутствуют данные элементного анализа или масс-спектрометрии высокого разрешения. д) В спектрах ЯМР ¹H в некоторых случаях для дублетов дублетов приведены только по одному значению КССВ (соединения **625c·2HBF₄**, **599**). е) В названии соединения **631** (с. 313) отсутствует указание о наличии трифенилфосфиновых лигандов. ж) В спектрах ЯМР ¹H для мультиплетных сигналов в некоторых случаях приведено конкретное значение хим. сдвига, а не интервал (соединения **639 c**, **641c**). з) В спектрах ЯМР ¹H продуктов **549b**, **644** количество протонов не согласуется с брутто-формулой. и) В экспериментальной части при описании спектров ЯМР для однозначно идентифицируемых сигналов желательнее было бы провести их соотнесение и для удобства привести структурные формулы продуктов. к) Для соединения **572** (с. 289) наблюдается большое расхождение по содержанию азота по сравнению с рассчитанным.

6. Замечания по списку литературы: а) Ссылки 122 и 215 совпадают. б) Для ряда публикаций отсутствует DOI (идентификатор цифрового объекта) (например, ссылки 1, 2, 8, 22, 23, 25, 112, 113 и др.). Хотя это и не обязательно, не понятна избирательность приведения DOI. в) Названия некоторых журналов приведены не в виде аббревиатуры или не в виде общепринятых сокращений (ссылки 103, 125, 208, 219, 224, 307, 322, 323 и др.).
7. Тезис о том, что «1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-оны на сегодняшний день – единственные производные нафталина, способные к селективному *пери*-дибромированию» является не совсем верным. Например, для аценафтена можно провести *пери*-дибромирование с высоким выходом при использовании *N*-бромсукцинимидом.
8. Отсутствие рисунков УФ спектров при описании оптических свойств соединений в разделе 4.4 (с. 261).
9. Не понятно, о какой количественной гетероциклизации алкина **545c** в *N,N*,1,3-тетраметил-2-фенил-1*H*-бензо[*g*]индол-9-амин **569a** идет речь (с. 179), если на схеме 257 (с. 180) приведен выход 55%, а в таблице 10 максимальный выход составляет 20%.

При ознакомлении с диссертацией возникло несколько вопросов:

1. Не проводились ли попытки использовать силикагель вместо фарфора при оптимизации условий образования продуктов **569**? Проводился ли анализ состава реакционной массы при циклизации соединений **545** до очистки на силикагеле или Al₂O₃, которые потенциально могут вызывать последующие трансформации (а не фарфор)?
2. Каков предполагаемый механизм образования соединения **571** из **584** (схема 264)?
3. При получении соединения **588** (схема 272) крайне маловероятно образование метана, так как в этом случае в качестве уходящей группы выступает метил-анион. Скорее всего, интермедиат **F** претерпевает повторное деметилирование под действием иодид-аниона и далее происходит окислительное дегидрирование. Фиксировалось ли образование интермедиата **E**?
4. Не проводилось ли окислительное сочетание диенов (например, при получении продукта **613a**, с. 228) в модификации Эглинтон под действием ацетата меди(II) в присутствии пиридина (или вообще без дополнительного основания, роль которого может играть сама протонная губка)? В этом случае не требовалось бы наличие дополнительного окислителя.
5. При образовании соединения **620** из интермедиата **C** источником водорода скорее всего является не вода, а протонированный диизопропиламин или TMEDA (схема 297).
6. При попытке вырастить монокристалл соединения **616f** в течение месяца происходила частичная гетероциклизация в бензо[*g*]индол **626**. Не проводились ли попытки ускорить этот процесс, например под действием сухого HCl в этаноле или диоксане?

7. На схеме 263 указано, что продукт **572** образуется из интермедиата **581** в результате его деметилирования под действием иодид-аниона, однако в экспериментах 1–3 (табл. 10) иодид-анион отсутствует, а продукт **572** все равно образуется. Каким образом в этих случаях происходит деметилирование?

8. При использовании смеси PdCl_2 и CuI выход продукта **573a** (опыт 16, табл. 10) достигает 60%, что диссертант считает аргументом в пользу палладий-медного сокатализа. Не является ли CuI просто источником нуклеофильных иодид-анионов, которые необходимы для деметилирования субстрата **545c**? Возможно, вместо CuI можно использовать, например, NaI .

Как видно, большинство замечаний относятся к погрешностям оформления, от которых не свободна ни одна работа. Указанные замечания не затрагивают суть выполненной работы, а вопросы носят лишь уточняющий характер, что никоим образом не снижает значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов.

Заключение. Диссертация Филатовой Екатерины Александровны является законченной научно-исследовательской работой, результаты которой существенно дополняют и расширяют представления о способах получения, особенностях строения и свойствах алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, что вносит значительный вклад в развитие органического синтеза, химии гетероциклов, материаловедения. В диссертации решены такие актуальные задачи органической химии как разработка рациональных подходов к синтезу протонных губок с алкинильными фрагментами, определение их фотофизических характеристик, установление как особенностей, так и общих закономерностей строения полученных соединений. Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в пп. 1, 2, 3, 4 и 7.

Таким образом, по актуальности, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Филатовой Екатерины Александровны «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, в том числе п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от

21.04.2016 г. № 335), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Я, Осянин Виталий Александрович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.398.05, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,

Профессор кафедры органической химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (СамГТУ)

Осянин Виталий Александрович



05.06.2025

Контактные данные:

тел. +7(846)3322122, e-mail: vosyanin@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы:

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Подпись профессора кафедры органической химии В. А. Осянина заверяю.

Ученый секретарь федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

д.т.н.



Малиновская Юлия Александровна