

Отзыв научного руководителя

на кандидатскую диссертацию Марченко Андрея Владимировича
«Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-
бис(диметиламино)нафталина»

Диссертация А. В. Марченко «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» выполнена в области химии «протонных губок» [производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина] и родственных органических супероснований. Эта область весьма актуальна и представляет интерес как с практической, так и теоретической точек зрения. Вместе с тем, отправной точкой настоящего исследования стала высокая практическая и теоретическая важность сильных коротких водородных связей, играющих ключевую роль в необычайной легкости протекания биохимических реакций и работе ферментов. Для исследования коротких водородных связей выбрана удобная и доступная модель, а именно молекула «протонной губки», известная своей способностью легко образовывать стабильные протонированные формы с водородной связью NHN-типа и допускающей широкие возможности для функционализации нафталиновой системы. Помимо этого, «протонная губка» – одно из самых востребованных нейтральных органических оснований, обладающих высокой основностью в сочетании с низкой нуклеофильностью. Модификация структуры этого соединения с помощью современных приёмов органической и элементорганической химии позволяет получать ранее недоступные производные «протонной губки» с необычной структурой и свойствами и, как следствие, подойти к решению актуального вопроса о возможностях дальнейшего сжатия водородной связи NHN в данном ряду.

К началу настоящей работы были известны протонированные «протонные губки» с длиной водородной связи до 2.53 Å, что при стандартной величине около 3 Å уже можно считать довольно коротким значением. Поэтому среди задач исследования возникла необходимость поиска специальных подходов для введения одновременно нескольких пар объёмных заместителей, включая объекты с ранее неизвестным типом замещения, как например 2,3,6,7 (т.е. *орто-мета* относительно NMe₂ групп). С использованием металлорганических превращений А. В. Марченко успешно справился с поставленными задачами исследования, осуществив синтез новых интригующих соединений с Br, Me, OMe, SMe, NMe₂ и SiMe₃ заместителями в необычных сочетаниях (от ди- до тетра-замещенных производных). Учитывая практическую и теоретическую важность метоксилированных 1,8-бис(диметиламино)нафталинов как супероснований и ценных реагентов, соискатель предложил и разработал эффективный метод Cu-катализируемого нуклеофильного метоксибромирования соответствующих бромпроизводных, вдвое сократив общее количество стадий. Одновременно им была продемонстрирована возможность синтетической модификации метоксипроизводных путём региоселективного металлирования.

А.В. Марченко впервые изучил и продемонстрировал влияние введённых заместителей на структурные и основные свойства производных «протонной губки» в случае комбинации пространственных эффектов («эффект поддержки» и «*пери*-эффект»), обозначенный как «эффект прищепки», «двойной эффект поддержки»), подошел к теоретическому пределу краткости водородной связи NHN с рекордным значением 2.50 Å, найденным в протонированном катионе 2,4,5,7-тетраметил-1,8-бис(диметиламино)нафталина. Примечательно, что в работе найдены еще три структуры, водородная связь [NHN] в которых не превышает 2.53 Å. В этих случаях можно говорить уже о практически безбарьерном переносе протона между аминогруппами, что подтверждено теоретическими

расчётами. С этими наблюдениями перекликается и обнаруженное необычно сильное дезэкранирование NH-протона в ЯМР-спектрах, приближающееся для протонированных 2,7-R₂-4,5-диметилпроизводных к отметке 20.8 м.д. Крупным достижением является и выявленная соискателем закономерность прямого металлирования «протонных губок» с пространственно затруднёнными OMe, NMe₂ и SMe группами, включая легкость его протекания и региоселективность. Это обогащает общие знания в области теоретической и практической элементоорганической химии.

В работе А. В. Марченко активно используются современные методы органической химии с привлечением металлоорганических реагентов, абсолютных растворителей, что само по себе требует тщательной подготовки и экспериментального мастерства. Основность ряда новых производных успешно определена конкурентным ЯМР-транспротонированием, а детали строения более 25 полизамещенных нафталиновых систем и их протонных комплексов установлены с привлечением дифракционного рентгеновского эксперимента. В целом, А. В. Марченко значительно расширил свой кругозор как по методам органического синтеза, так и по физико-химическим методам исследования. Он является сложившимся исследователем, способным самостоятельно ставить и решать комплексные научные задачи.

Несомненными достоинствами работы А. В. Марченко являются четкость изложения, логическая связь её частей, хорошо выполненный иллюстративный материал. Работа представляет собой комплексное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и научном уровне. Это подтверждают публикация материалов диссертации в авторитетных научных журналах (Journal of Organic Chemistry и Tetrahedron Letters) и грантовая поддержка (РФФИ и РФФИ). Следует также отметить, что с 2022 года А. В. Марченко является ассистентом кафедры, проводит практические и лекционные занятия со студентами 3–4 курсов, укрепляя навыки преподавания органической и элементоорганической химии.

Все сказанное приводит к заключению о том, что А. В. Марченко прошел хорошую научно-исследовательскую школу и сформировался в самостоятельного научного работника, способного как к исследовательской, так и преподавательской деятельности. Полагаю, что ему может быть присуждена ученая степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 органическая химия.

Ф.И.О. составителя: В.А. Озерянский Озерянский Валерий Анатольевич

Почтовый адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, химический факультет ЮФУ
Телефон: +7(903)4070759

Адрес электронной почты: vv_ozher2@sfedu.ru

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Должность: профессор кафедры органической химии, доктор химических наук.

Личную подпись Озерянского В. А. заверяю

14.03.2025

