

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Марченко Андрея Владимировича**  
**«Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина»**, представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Рост интереса к изучению сильных коротких водородных связей (СКВС) в последние годы связан с обнаружением таковых в биохимических реакциях, что делает фундаментальные исследования в данной области критически важными по многим причинам – как с точки зрения моделирования процессов, происходящих в живых организмах, так и для разработки лабораторных биокаталитических реакций. Весомый вклад в исследование СКВС внесли и продолжают вносить работы, посвященные производным 1,8-бис(диметиламино)нафталина или «протонной губки». Уникальная архитектура молекулы делает её идеальным модельным объектом в изучении энергетических и геометрических параметров СКВС. Однако несмотря на это, по сей день исследования сильных коротких водородных связей в ряду замещенных «протонных губок» остаются недостаточно разработанными и систематизированными. Данной актуальной задачей, а именно всестороннему практическому и теоретическому исследованию систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина, а также установлению общих границ и закономерностей СКВС в таких системах, посвящено диссертационное исследование Марченко Андрея Владимировича.

В результате проделанной работы синтезирован ряд полизамещенных 1,8-бис(диметиламино)нафталина), в том числе впервые разработанными в рамках диссертационной работы методами, и проведено исчерпывающее изучение влияния эффектов «поддержки» и «прищепки» на различные параметры NHN водородных связей комплексом физико-химических методов (ЯМР, РСА) и квантово-химических расчетов. Так, автором было установлено, что совместное действие обоих эффектов «поддержки» и «прищепки» существенно увеличивает компрессию водородной связи, для нескольких производных установлен новый рекорд коротких NHN водородных связей (2.524 Å). Для синтезированного тетрафторбората 2,4,5,7-тетраметил-1,8-бис(диметиламино)нафталина автором замечена совершенная симметрия и практически безбарьерный перенос протона от одного атома азота к другому, причем на основании квантово-химических расчетов данное производное демонстрирует минимальный теоретический предел длины СКВС. По данным ЯМР спектроскопии установлено, что эффекты «поддержки» и «прищепки» приводят к дополнительному дезэкранированию сигнала NHN в протонных спектрах, причем при одновременном действии обоих эффектов установлен рекорд слабополюсного расположения сигнала мостикового протона NHN (~20.8 м.д.). Кроме того, автор установил противоречивый характер «двойного эффекта поддержки в 2,3,6,7-тетразамещенных производных «протонной губки», что вызвано конформационными изменениями заместителей из-за сильного стерического взаимодействия, и увеличение длин связей N...N в сравнении с 2,6-дизамещенными аналогами.

При ознакомлении с авторефератом диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Почему 4-метилпроизводное ДМАН **9** (схема 3) было получено в результате двухстадийного подхода, а не металлоорганическим путём, аналогичным *орто*-изомеру **6**?

2. С чем связано неполное протекание реакции дилитийнафталина **26** с триметилхлорсиланом, приводящее к смеси **29** и **30** (схема 6)? Не приводило ли увеличение времени реакции к полной конверсии? Не применялся ли в качестве источника триметилсилильной группы более реакционноспособный триметилсилитрифлат?

3. На странице 17 сказано, что применение CuBr и CuI в реакции на схеме 8 дает сходные результаты. При этом известно, что CuI стабилен при хранении в отличие от CuBr,

который вводят в реакции свежеприготовленным. С чем связано последующее использование именно CuBr, учитывая описанные выше дополнительные синтетические сложности?

4. На рисунках 4 и 5 тетрафторборат-анион достаточно сильно удалён от катионного центра молекул. Связано ли это с особенностями кристаллической упаковки, или для конкретного рисунка изображен не ближайший к данной молекуле противоион?


Высказанные замечания носят дискуссионный характер и несколько не оспаривают достоинства и научную значимость данного диссертационного исследования.

Достоверность представленных результатов сомнений не вызывает. Работа Марченко Андрея Владимировича выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с применением широкого набора физико-химических исследований: спектроскопии ЯМР, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также квантово-химических расчетов. По материалам диссертационной работы было опубликовано три статьи в высокорейтинговых международных журналах и представлены доклады на конференциях.

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Марченко Андрея Владимировича на тему: «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» **полностью соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Марченко Андрей Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Цыбулин Семён Валерьевич  
Кандидат химических наук,  
специальность 1.4.3. Органическая химия

Научный сотрудник кафедры физической органической химии Института химии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»  
198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26  
Тел. +79508608013  
e-mail: [s.tsybulin@spbu.ru](mailto:s.tsybulin@spbu.ru)

  
05.06.2025



05.06.2025



Я, Цыбулин Семён Валерьевич, 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.