

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.398.05, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 26.06.2025 года № 7

О присуждении Марченко Андрею Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 21.04.2025 г., протокол №5, диссертационным советом 24.2.398.05, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1, утвержден приказом Минобрнауки России № 142/нк от 15.02.2022 г.

Соискатель Марченко Андрей Владимирович 24 июля 1995 года рождения, в 2018 году окончил специалитет ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с 2018 по 2022 гг. Марченко Андрей Владимирович обучался в очной аспирантуре ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». С сентября 2019 г. по март 2020 г. работал в должности младшего научного сотрудника химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». С февраля 2019 г. по июнь 2020 г. соискатель занимал должность преподавателя ДПО «Юный Химик» на химическом факультете ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». С сентября 2020 г. по июнь 2022 г. работал по внутреннему совместительству

преподавателем кафедры органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет». С сентября 2022 г. и по настоящее время работает ассистентом кафедры органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов № 233.02-23/022 выдана 18 марта 2025 г. федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Южный федеральный университет

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – Озерянский Валерий Анатольевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Официальные оппоненты:

Бельская Наталия Павловна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии органического синтеза химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б. Н. Ельцина»

Аксенов Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии химического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), – в своем положительном отзыве, составленном Толстым Петром Михайловичем, доктором химических наук, заведующим кафедрой физической органической химии Института химии, утвержденном Лебедевой Еленой Витальевной, кандидатом физико-математических наук, и. о. проректора по научной работе, указала, что автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие

рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 7 «Выявление закономерностей типа «структура – свойство» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» полностью соответствует требованиям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор – Марченко Андрей Владимирович – заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 29 мая 2025 г., протокол №43/6/8-02-100.

Соискатель имеет 5 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных материалов диссертационных исследований. Общий объем публикаций 28 п.л., авторский вклад – 6.66 п.л.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Ozeryanskii, V. A. Combination of “Buttressing” and “Clothespin” Effects for Reaching the Shortest NHN Hydrogen Bond in Proton Sponge Cations / V. A. Ozeryanskii, A. V. Marchenko, A. F. Pozharskii, A. Filarowski et al. // J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 86. – P. 3637–3647. – (11.0 п.л. / 2.2 п.л.)
2. Marchenko, A. V. Organometallic Synthesis of 2,3,6,7-Tetrasubstituted 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalenes for Investigation of the Double Buttressing Effect in Proton Sponges / A. V. Marchenko, V. A. Ozeryanskii, O. P. Demidov, A. S. Antonov et al. // J. Org. Chem. – 2022. – Vol. 87. – P. 16506–16516. – (11.0 п.л. / 1.8 п.л.)
3. Marchenko, A. V. Copper-catalyzed nucleophilic methoxylation of DMAN bromides as a route to highly basic naphthalene proton sponges / A. V. Marchenko, V. A. Ozeryanskii // Tetrahedron Lett. – 2025. – Vol. 154. – Article number 155394. – (4.0 п.л. / 2.00 п.л.)

Публикации соискателя в полной мере отражают результаты, полученные в ходе подготовки диссертационной работы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

На диссертацию и автореферат поступило 3 отзыва:

1) кандидата химических наук, ассистента кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» Муллояровой Валерии Вячеславовны:

По изложенному материалу в автореферате имеются следующие вопросы:

1. Для соли производного ДМАН 2,4,5,7-тетраметил-1,8-бис(диметиламино)нафталина (**27H⁺**) был синтезирован его дейтерированный аналог с CD₃-группами в положении 2 и 7 (**31H⁺**). Из текста автореферата следует, что в такой молекуле наблюдается максимальное сближение атомов азота аминогрупп (Рис.5, $r(N\cdots N) = 2.498 \text{ \AA}$). Однако остается неясным, какие эффекты приводят к таким структурным изменениям. Также было бы интересно увидеть, повлияет ли эффект дейтерирования на основность в таких молекулах и как.

2. В таблицах 1, 4 и 8 помимо расстояния между атомами азота аминогрупп указаны расстояния N-H и H \cdots N. Как известно, определить точное положение протонов можно только по данным нейтронной дифракции, а в стандартном РСА положения протонов являются лишь наиболее вероятными и зависят от природы соседних атомов. В связи с чем возникает вопрос, насколько достоверны указанные величины, которые также являются критериями оценки симметричности или асимметричности протона в водородном мостике исследуемых систем?

3. Исходя из результатов исследования в твердом теле, наиболее короткий водородный мостик (N \cdots N) наблюдается в соединении **27HBF₄** а по результатам квантово-химических расчетов в газовой фазе – в соединении **23HBF₄**. Однако исходя из структур соединений, полученных методом РСА, представленных на рисунке 4, главное их отличие заключается в наличии специфического взаимодействия NH протона с анионом BF₄⁻ в **23HBF₄** что также может служить причиной увеличения барьера активации препятствовать свободному перемещению протона между атомами азота. Будет ли взаимодействие между NH протоном и анионом реализовываться в растворе? Исходя из величин

химических сдвигов, $\delta(\text{NH})$ наибольшее дезэкранирование претерпевает NH протон в солях 23H^+ и 28H^+ (для которого структура, к сожалению, не была представлена, и квантово-химические расчеты не приведены). Возможно ли, что в случае исследования в растворе, квантово-химическое моделирование отражает происходящее более реалистично?

2) кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией физической органической химии ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» Саяпина Юрия Анатольевича:

– существенных замечаний по работе нет.

3) кандидата химических наук, научного сотрудника кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» Цыбулина Семёна Валерьевича:

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 триметилсилилтрифлат?

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?

На все поступившие вопросы и замечания соискателем даны исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов Бельской Н. П. и Аксенова Д. А. обоснован их высокой профессиональной компетенцией в области органической химии, изучения механизмов реакций, публикационной активностью, способностью определить научную и практическую ценность диссертации; выбор ведущей организации – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург), публикациями преподавателей университета в области органической химии по развитию рациональных путей синтеза сложных молекул, изучению механизмов реакций и выявлению закономерностей типа «структура-свойство».

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ получения ранее неизвестных ди-, три-, а также тетразамещённых 1,8-бис(диметиламино)нафталинов, содержащих объёмные сферические заместители (Me, Br и SiMe₃) в нафталиновом кольце.

предложен новый способ получения метоксипроизводных “протонной губки”, основанный на нуклеофильном медь-катализируемом метоксидебромировании синтетически доступных бромидов “протонной губки”.

показана возможность управления региоселективностью металлирования на примере 1,8-бис(диметиламино)-4-метоксинафталина

выявлены различия в реакционной способности ряда ключевых исходных субстратов: в одинаковых условиях литиирование 2,7-диметокси-ДМАН протекает гораздо легче, чем литиирование 1,2,7,8-тетракис(диметиламино)нафталина. Литиирование 2,7-бис(метилтио)-ДМАН идет уже не по нафталиновой системе, а исключительно по S-CH₃ группам.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

достигнуто рекордное минимальное значение расстояния N...N (2.502 Å) для тетрафторбората 1,8-бис(диметиламино)-2,4,5,7-тетраметилнафталина, что подтверждено и теоретическими расчетами. Его структура отличается совершенной симметрией и практически безбарьерным переносом NH протона.

продемонстрирован уникальный пример одновременного *орто*-металлирования β -положений при координации группами, находящихся в других β -положениях;

изучено влияние *орто*- и *пери*-пространственных эффектов, а также их комбинации на общую структуру молекул и параметры NHN водородной связи в катионах, сделаны обобщения о характере катион-анионных взаимодействий в протонных солях;

выявлен противоречивый характер «двойного эффекта поддержки», что связано с конформационными изменениями двух пар сближенных заместителей из-за их сильного стерического взаимодействия, невозможности пространственно релаксации структуры катионов 2,3,6,7-тетразамещённых «протонных губок» и заметному снижению основности соответствующих оснований.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждены тем, что:

предложен удобный способ синтеза метоксипроизводных “протонной губки”, которые помимо высокой основности демонстрируют широкие возможности их дальнейшей модификации для синтеза еще более пространственно напряженных молекул;

разработаны селективные методы синтеза ранее не описанных замещённых 1,8-бис(диметиламино)нафталинов, содержащих сразу четыре объёмных сферических заместителя в нафталиновом кольце в различных положениях;

рассмотрено влияние заместителей в производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина на особенности их строения в кристаллах, растворах и газовой фазе (квантово-химические расчёты);

применительно к проблеме диссертации результативно использован комплекс методик и подходов, позволивших произвести всестороннее исследование: классические приёмы и методы органического синтеза, физико-химические методы анализа для подтверждения структуры полученных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты были получены на современном научном оборудовании, продемонстрирована воспроизводимость результатов исследования на различных уровнях, экспериментальные данные получены с привлечением физико-химических методов исследования, актуальных для

данной диссертации, таких как ЯМР-спектроскопия ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), элементный анализ, рентгеноструктурный анализ;

теория построена на известных, проверенных данных, положениях современной органической химии, согласуется с известными закономерностями и опубликованными данными по теме диссертации и по смежным отраслям;

идея базируется на анализе практик по модификации структуры 1,8-бис(диметиламино)нафталина и обобщении опыта в синтезе различных классов органических соединений;

использовано сравнение авторских данных и данных по рассмотренной тематике, опубликованных ранее;

установлено строение полученных соединений, многие из которых были синтезированы впервые, с помощью комплекса современных физико-химических методов;

использованы материалы опубликованных источников и электронных баз данных с целью сравнения результатов, полученных ранее другими исследователями по тематике диссертационной работы с результатами, полученными автором: проведенный анализ подтвердил актуальность и новизну исследований, посвященных влиянию объёмных заместителей в производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина на общее строение молекул, геометрию NHN водородного мостика в катионах и на особенности анион-катионных взаимодействий.

Личный вклад соискателя состоит в его непосредственном участии в реализации всех этапов исследования: сборе, обобщении, систематизации, интерпретации и анализе фактического и теоретического материала, формулировании на основе проведенного анализа теоретических положений, обуславливающих научную новизну исследования; разработке плана синтеза новых соединений и его осуществлении; подготовке соединений для спектральных исследований и анализе полученных данных; апробации и подготовке к публикации результатов работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Не аргументирован выбор силилирующего реагента, который использовался для синтеза триметилсилилпроизводных **129** и **137**.

2. Не описаны детали и подробности квантово-химических расчетов (не приводится мотивация к выбору функционала и базиса, не указано, какие применялись критерии сходимости и достоверности).
3. В экспериментальной части отсутствует описание экспериментов определения констант депротонирования (pK_a) катионов производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина.
4. В работе используется некорректный символ для обозначения коротких контактов: вместо нижних трех точек (...) используются средние три точки (...).

Соискатель Марченко Андрей Владимирович частично согласился с замечаниями, ответил на заданные в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию, обосновав свою точку зрения относительно поступивших замечаний, в том числе, редакционного характера.

На заседании 26 июня 2025 года диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, направленной на выявление общих закономерностей влияния структурных и внешних факторов на энергию и строение внутримолекулярных водородных связей в пространственно перегруженных органических молекулах, присудить Марченко Андрею Владимировичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 10 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 13 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 10, «против» – 0.

Председатель диссертационного совета
доктор химических наук,
профессор



Аксенова Инна Валерьевна

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Александрова Елена Викторовна

26.06.2025 г.