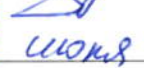


«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. проректора по научной работе
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет»




Е.В. Лебедева


2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертацию **Марченко Андрея Владимировича «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Работа А.В. Марченко посвящена, безусловно, **актуальной** теме – изучению и модификации свойств органических электронеутральных супероснований на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН, протонная губка). Внутримолекулярная водородная связь (NHN)(+) в протонированной протонной губке – это классический объект исследования крайне коротких (прочных) водородных связей, образованных по типу гомо-сопряжения. Сближение атомов азота за счет стерических факторов («эффект поддержки» и «эффект прищепки»), образующийся при этом широкий пологий низкобарьерный (или безбарьерный) потенциал для движения мостиковой частицы, сильная её делокализация, включая процессы перехода протона, экстремальные значения спектральных параметров в спектрах ЯМР – всё это делает ДМАН и протонированный ДМАН привлекательными объектами фундаментальных исследований явления водородного связывания как экспериментально, так и с использованием теоретических подходов. Одновременно с этим, разработка методов функционализации ДМАН не только расширяет круг объектов исследования, но имеет и самостоятельную **практическую значимость**, так как полученные методы могут быть распространены на другие схожие соединения. Работа обладает высокой степенью **новизны** как по постановке задачи – поиск и характеристика соединений с рекордно короткими связями NHN, для которых переход протона в водородном мостике происходит безбарьерно– так и по

использованным методам – разработаны протоколы синтеза многих новых, ранее неизвестных замещенных ДМАН.

Достоверность исследования, помимо убедительности первичных экспериментальных и расчетных данных, изложенных в диссертации, подтверждается тем, что основные результаты опубликованы в двух статьях в высокорейтинговом журнале *J. Org. Chem.*, относящемуся к первому квартилю (Q1), а также в статье в журнале *Tetrahedron Lett.*, относящемуся к Q3. Материалы диссертации были доложены на всероссийских конференциях.

Личный вклад соискателя, помимо его участия в постановке целей и задач исследования, а также, разумеется, в обработке и обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций, состоял, прежде всего, в проведении органического синтеза и характеристики полученных соединений комплексов физико-химических методов.

Диссертационная работа А.В. Марченко построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы.

В **Главе 1** проведен исчерпывающий анализ доступных в литературе рентгеноструктурных данных для комплексов нафталиновой протонной губки с донорами протона. Автором детально рассмотрены геометрические параметры водородного связывания и их взаимосвязь с природой противоиона. Отдельное внимание уделено влиянию заместителей в нафталиновом кольце на геометрию водородного связывания – так называемы эффекты поддержки и прищепки. При этом представляется не вполне удачным использование расстояний между атомом водорода и гетероатомом в качестве дескрипторы силы взаимодействий, поскольку координаты атома водорода не могут быть точно определены методом РСА и «досчитываются» методами квантовой химии. Более корректным представляется сравнение расстояний между тяжелыми атомами.

Глава 2 содержит основной материал работы. В этой главе описаны методики синтеза и результаты квантово-механических вычислений. Так, в синтетической части автором получена серия моно, ди, три и тетраметилзамещенных нафталиновых протонных губок и детально исследованы особенности протонирования этих соединений. Большинство полиметил-1,8-бисдиметиламинонафталинов и их производных получены впервые. Особенно впечатляет получение (тридейтерометил)производных, позволяющее оценить влияние размера изотопа. Особое внимание в работе уделено разработке эффективного синтетического подхода к различным метоксипроизводным нафталиновой протонной губки. Предложенный метод обеспечивает гораздо более удобный доступ к новым и известным соединениям с высоким выходом. При этом, однако, автор использует хорошо известные реакции для получения в основном известных соединений. Не вполне очевидно, почему автор не расширил свой подход на другие известные полибромпроизводные ДМАН, такие как легкодоступные трибром- и тетрабром-ДМАН, что позволило бы обсудить региоселективность и общую эффективность этого синтетического протокола. Крайне интересным выглядит раздел посвященный литиированию полученных метоксипроизводных. Особенно привлекательным

выглядит применение направляющего эффекта двух метокси групп для одновременного дилитирирования нафталинового кольца в соединении **84**. Примечательно что в родственном тетраамине **110** подобного эффекта не наблюдается. Предложенное авторами объяснение, связанное с синхронной инверсией диметиламин групп выглядит убедительным. В тоже время продемонстрированное металлирование 4-метокси-ДМАН **133** можно считать ожидаемым: точно такой же результат металлирования был ранее зарегистрирован для 1-метоксинафталина. Металлирование 4,5-диметокси-ДМАН, о котором сообщается в этой работе, могло бы быть гораздо интереснее, как перспективный маршрут для синтеза 3,4,5,6-тетразамещенных-ДМАН.

В теоретической части автор чётко формулирует квантово-химическую проблему: поиск теоретического предела сближения атомов азота в протонных губках и условий для безбарьерного переноса протона. Это соответствует современным вызовам в области моделирования сверхкоротких водородных связей и их роли, в частности, в биохимических процессах. Квантово-химические расчеты применяются в работе для построения потенциальных поверхностей переноса протона, для оценки высот энергетических барьеров, анализа симметрии и длины NHN-связей, что позволяет сделать качественные и количественные выводы о природе сверхкоротких водородных связей. Результаты расчетов соотносятся с рентгеноструктурными и ЯМР-данными, что подтверждает достоверность теоретических моделей и позволяет выявить корреляции между расчетными и экспериментальными параметрами. Так, например, квантово-химические расчеты позволили установить, что достигнут теоретический предел сжатия NHN-мостика (2.50 Å) в ряду нафталиновых протонных губок, а также показать влияние различных пространственных эффектов на форму потенциальной поверхности переноса протона. Можно констатировать, что квантово-химическая часть диссертации выполнена на современном уровне, демонстрирует комплексный подход к анализу сверхкоротких водородных связей. Вместе с тем, для повышения научной строгости и воспроизводимости результатов желательно было бы более подробно описать используемые методы, учесть или описать влияние среды, а также шире обсудить возможность обобщения выводов на другие системы.

В **Главе 3**, которая названа «Экспериментальная часть», перечислено использованное оборудование и параметры физико-химических измерений, даны детали синтетических протоколов, а также приведены результаты характеризации полученных соединений по ЯМР- и масс-спектрам.

Приведенные в конце диссертации выводы написаны подробно и сформулированы удачно, в виде потенциально оспариваемых утверждений, которые, при этом **полностью обоснованы** и подтверждены приведенными в работе экспериментальными данными и теоретическими расчетами. К достоинствам работы можно отнести и то, что она не лоскутная: все исследование посвящено единой теме и работа в выбранном направлении велась последовательно. К работе нет претензий принципиального характера, которые повлияли бы

на общую положительную оценку диссертации. Тем не менее, при прочтении возникли несколько замечаний.

- 1) 2-метилпроизводное **107** получено из соответствующего бромида через литийпроизводное. Не вполне понятно, почему такой же простой подход не был применен и для 4-метилпроизводного **113**. Вместо этого был использован менее атомэкономный метод.
- 2) Неясно, чем обоснован выбор силилирующего реагента на схеме 11. Стерическое напряжение препятствует эффективному введению объемных заместителей, что и выражается в образовании смеси соединений **129** и **130**. В таких случаях более эффективным может оказаться применение силитрифлатов вместо силилхлоридов.
- 3) Автор сообщает, что соединение **137** подвергается десилилированию во время ЯМР- и масс-измерений. Для стерически облегченного десилилирования необходим нуклеофил, например, хлорид-анион. Последний может присутствовать в виде примеси HCl в хлороформе, используемом для ЯМР-измерений. Имеются ли у автора данные ЯМР в других растворителях, подтверждающих изначальную чистоту образующегося **137**? Пробовали ли авторы использовать в этой реакции триметилсилитрифлат, который не содержит нуклеофильных частиц?
- 4) В теоретической части работу указаны использованные метод, базис и факт использования дисперсионной поправки. Однако, не указано какая именно поправка, какие применялись критерии сходимости и достоверности. Не приводятся мотивации к выбору функционала и базиса. Не описана детально процедура построения сечений поверхности потенциальной энергии – что фиксировалось, каков был шаг и т.д. Это затрудняет оценку точности и воспроизводимости результатов.
- 5) Неясно, учитывались ли в квантово-химических расчетах эффекты растворителя или кристаллической упаковки, которые могут заметно влиять на параметры водородной связи и барьеры переноса протона. Если этого не делалось, то было бы полезно обсудить какой эффект и в каком направлении мог бы дать учет растворителя.
- 6) В диссертации используется некорректный символ для обозначения коротких контактов: совместно нижних трех точек (...) используются средние три точки (⋯), которыми принято обозначать невалентные аттрактивные взаимодействия.

Высказанные замечания не снижают ценности представленной диссертации, которая производит впечатление законченного исследования, проведенного на высоком научно-методическом уровне. Диссертация аккуратно оформлена, имеет мало опечаток, жаргонизмов и технических огрехов. Можно заключить, что диссертационная работа Марченко Андрея Владимировича «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» **полностью соответствует** требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в текущей редакции),


предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Андрей Владимирович Марченко, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, профессором кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Толстым Петром Михайловичем.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры физической органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (протокол № 43/6/8-02-100 от 29.05.2025 г.)

Я, Толстой Петр Михайлович, 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. Согласен на обработку персональных данных при размещении отзыва в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Доктор химических наук
по специальности 1.4.4. Физическая химия,
профессор кафедры физической органической химии
Санкт-Петербургского государственного университета


Толстой Петр Михайлович
28 мая 2025 г.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9
Телефон: +7 (812) 328-97-01
e-mail: spbu@spbu.ru

