

Отзыв официального оппонента

Бельской Наталии Павловны на диссертационную работу **Марченко Андрея Владимировича** «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-(диметиламино)нафталина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Водородные связи являются ключевым фактором, определяющим уникальные физические, химические и биологические свойства многих органических веществ. Водородные связи вызывают ассоциацию молекул в димеры и более крупные кластеры. Они формируют двойную спираль ДНК, а также нитевидные или смятые в глобулы спирали белков (полипептидов), влияют на физические свойства многих природных и синтетических полимеров, таких как целлюлоза, нейлон, древесина, хлопок, придавая им прочность и определённую структуру.

Диссертация Марченко Андрея Владимировича посвящена исследованию особого типа «неклассических» водородных связей, возникающих в так называемых «протонных губках». Протонные губки - это полиамины с высоким сродством к протонам, которые позволяют мягко депротонировать даже слабокислые соединения. Наиболее известным представителем протонных губок является 1,8-бис(диметиламино)нафталин (ДМАН). 1,8-бис(диметиламино)нафталин известен своей высокой основностью, более сильной, чем у алифатических аминов. Первоначально предполагалось, что причиной этого является сильная N-H \cdots N водородная связь; однако позже стало понятно, что большую роль играет высвобождение напряжения, вызванного *peri*-диметиламиновыми группами в *peri*-положениях при протонировании. С другой стороны, эти основания относятся к слабым нуклеофилам, поскольку стерические затруднения подавляют нуклеофильность, но почти не влияют на основность. Следует подчеркнуть, что изучение процесса переноса протона имеют большое значение для

описания некоторых ферментативных реакций, активируемых водородной связью с низким барьером переноса протона. Кроме этого, такие супероснования вызывают значительный интерес исследователей в области органической, неорганической и физической химии как в связи с их широким применением в качестве органокатализаторов, так и с фундаментальной точки зрения.

В связи с этим диссертационная работа Марченко Андрея Владимировича, направленная на дизайн, синтез и изучение особенностей водородных связей в зависимости от природы и размера заместителей их положения, а также комбинации различных заместителей в катионах 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) безусловно имеет **высокую актуальность, обладает теоретической и практической значимостью.**

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. Это обусловлено тем, что в работе синтезированы новые 1,8-бис(диметиламино)нафталины и их соли с HBF_4 , содержащие заместители в 2,7-; 4,5-; 2,4,5-; 2,4,5,7-положениях нафталинового цикла; разработан метод нуклеофильного метоксилирования, позволивший получить пространственно-напряженные «протонные губки». Для полученных соединений проведены детальные структурные и спектральные исследования, которые позволили получить не только новые данные, но и выявить закономерности влияния заместителей («эффект поддержки» и «эффект прищепки») на структуру этих соединений и на их основные свойства. И, конечно, украшением исследования является та часть работы, которая связана с «эффектом двойной поддержки» для впервые полученных 2,3,6,7-тетразамещенных 1,8-бис(диметиламино)нафталинов.

Следует отметить, исследование является логическим продолжением многолетней работы, проводимой сотрудниками ЮФУ под руководством профессора А. Ф. Пожарского.

Проведенные исследования выполнены на **высоком теоретическом и экспериментальном уровне.** Автор использовал современные методы

синтеза. Для подтверждения структуры полученных веществ и изучения их свойств применен обширный набор современных физико-химических методов: спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрия высокого разрешения; сделан подробный анализ данных РСА для большого количества кристаллов; проведены квантово-химические расчеты. Экспериментальные и расчетные данные применяются профессионально и обосновано. В связи с этим **обоснованность и достоверность** полученных экспериментальных данных, научных положений работы, выводов и заключений сделанных автором сомнений не вызывают.

Рецензируемая диссертация построена классическим образом и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 29 таблиц, 21 схемы и 65 рисунков. Список литературы включает 154 наименования.

Во Введении (73 ссылки) обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулирована цель работы, показана научная и теоретическая новизна и практическая значимость, методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, приведено подтверждение степени достоверности и данные об апробации результатов, информация по публикациям по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Первая глава работы - обзор литературы (56 стр., 104 ссылки). Особенность обзора — это его масштабность и обстоятельность. В обзоре рассматриваются 120 различных замещенных 1,8-бис(диметиламино)нафталинов. Но главной отличительной чертой приведенных данных от ранее опубликованных является то, что они обсуждаются и сравниваются с точки зрения катион-анионных взаимодействий и поэтому особое внимание уделяется вкладу аниона, его размеру и природе, учитывается анионная дискриминация, а также объем, позиция и электронные эффекты заместителей. Поэтому литературный обзор построен с учетом типа используемой кислоты, начиная от простейших

водородцентрированных, галогенид, карбоксилат и фенолят анионах и далее по степени усложнения их структуры. Анализ литературных данных позволил диссертанту выявить малоизученные структурные факторы, которые могут влиять на основность «протонной губки». Это «эффект поддержки», «стягивающий эффект» и малоисследованный ранее и более детально рассмотренный в этой работе «двойной эффект поддержки». В качестве заместителей выбраны условно сферические группы: Me, Br, SiMe₂.

Вторая глава посвящена обсуждению собственных исследований. Диссертант провел большую синтетическую работу и получил ряд новых, необходимых для намеченного исследования производных ДМАН и их солей с HBF₄. Последовательно усложняя структуру «протонных губок» 1,8-бис(диметиламино)нафталина, автор проводит детальное изучение влияние заместителей, их количества, положения в цикле, а также различных комбинаций заместителей на свойства катионов. Для оценки геометрических параметров (длины связей, расстояния между центрами, линейности водородной связи [NHN]⁺, искажение планарности кольца, степени пирамидализации NMe₂-групп) широко применяются данные РСА (получены данные РСА для 19 соединений). Квантово-химические расчёты с использованием теоретического уровня B3LYP/6-311++G(d,p) с дисперсионной поправкой Grimme были использованы для расчета барьеров переноса протонов, определения расстояния между атомами N...N для некоторых солей «протонных губок» в газовой фазе и для установления корреляции между этими параметрами как в солях (HBF₄) так и собственно в катионе («голом» катионе). Диссертант приводит экспериментально определенные значения рK_a для некоторых из синтезированных соединений и сравнивает их с литературными. Сравнение положения сигнала NH-протона синтезированных солей и литературных данных в спектрах ЯМР ¹H позволило говорить о том, что получены примеры солей ДМАН, в которых достигнуто максимальное слабopольное смещение химического сдвига этого протона среди известных катионов нафталиновых «протонных губок».

В завершении исследования был разработан метод синтеза труднодоступных производных 2,7-диметокси-1,8-бис-(диметиламино)нафталина для изучения эффекта «двойной поддержки» и оценить впервые его влияние. И несмотря на то, что полученные результаты оказались противоположными ожидаемым, тем не менее они оказались полезными вкладом при изучении водородных связей в катионах ДМАН и эти результаты ставят новые цели и задачи для развития исследования.

Экспериментальная часть представляет собой описание всех экспериментов. В ней приводится описание синтезов, методик проведения экспериментов, структурные данные всех синтезированных соединений. Следует отметить детальное, скрупулезное описание всех экспериментальных данных и методик.

В заключении сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам.

Таким образом, можно утверждать, что **цель достигнута**, а соответствующие ей задачи полностью выполнены. Положения, выносимые на защиту, полностью отвечают сути проделанной работы. Результаты работы отражены в 3-х статьях в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science, рекомендованных ВАК РФ, а также представлены на всероссийских и международных конференциях в виде 2 научных докладов. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

При чтении диссертации и автореферата возникли некоторые **вопросы и замечания**:

1. Для проведения экспериментальных исследований чаще всего использовались растворы в ДМСО и ацетонитриле. Хотелось бы знать, какова растворимость солей 1,8-бис(диметиламино)нафталина в других растворителях и, особенно как они себя ведут в воде или смесях растворителей с водой и какова их устойчивость?

2. Известно, при изучении водородной связей используется ИК-спектроскопия. Интересно, знать каковы особенности ИК-спектров для 1,8-бис(диметиламино)нафталинов и их солей в диапазоне полос поглощения NH-связей?

3. Как вы думаете можно в дальнейшем развивать эту работу, какой аспект исследования является наиболее перспективным или значимым, на Ваш взгляд?

4. В работе приводятся константы депротонирования (pK_a) некоторых катионов *орто*- и *пара*-метилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (Таблица 21, стр. 73). Однако в экспериментальной части отсутствует описание этих экспериментов.

Работа написана очень четко, логично, практически без ошибок и опечаток. К небольшим опечаткам следует отнести использование индекса при заместителе R в нижнем регистре в Таблице 20, на стр. 72 и использование для описания метильной группы обозначения «CH₃» вместо «Me» на стр. 78. Хотелось бы заменить прилагательное в выражении «голый катион».

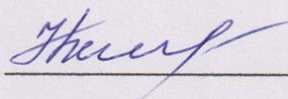
Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки проделанной большой теоретической и экспериментальной работы, которая представляет собой завершённое научное исследование. Научные результаты, полученные диссертантом, вносят существенный вклад и имеют важное значение для развития синтетической органической химии и важному ее разделу - изучению свойств и структурных особенностей органических соединений, который часто впоследствии определяет направления практического использования. Диссертационная работа по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в областях исследования: п. 1 Выделение и очистка новых соединений, п. 4. Развитие теории химического строения органических соединений, п. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство», п. 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

Представленная работа по своей новизне, научному уровню проведения исследований и полученным результатам соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного Постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в соответствующей редакции), а ее автор Марченко Андрей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (1.4.3. – Органическая химия),
профессор кафедры технологии органического синтеза

Химико-технологического института, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»



Бельская Наталия Павловна

Телефон: +7 (922) 60 34 925

E-mail: n.p.belskaya@urfu.ru, belskaya22@mail.ru

Адрес 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

« 04 » июня 2025 г.

Подпись Бельской Н.П. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета УрФУ,

кандидат технических наук, доцент

В. А. Морозова

