

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

Диссертация Марченко Андрея Владимировича посвящена исследованию химических соединений, известных как «протонные губки», и их способности образовывать очень короткие водородные связи. Основное внимание уделяется синтезу, оптимизации его условий и изучению структуры новых производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) с различными заместителями (Br, Me, SiMe₃, OMe, NMe₂ и SMe). Грамотный выбор заместителей позволил провести качественный сравнительный анализ и оценить влияние различных стерических и электронных эффектов на структуру и свойства производных ДМАН. В диссертационной работе автором был предложен новый подход к получению систем с практически безбарьерным переносом протона в водородном мостике NHN с использованием комбинации двух эффектов: «эффекта поддержки» и «эффекта прищепки». В ходе исследования были получены производные ДМАН с самой короткой водородной связью, известные на данный момент. Также в работе рассмотрено влияние обоих эффектов на геометрию водородных связей в этих соединениях и проведена оценка вклада каждого из эффектов. Исследование и разработка новых методов синтеза, таких как нуклеофильное Cu-катализируемое метоксибромирование, позволили получить метоксилированные производные «протонной губки», обладающие высокой основностью, что является важной частью работы, так как эти аспекты помогают понять, как структурные изменения влияют на химические свойства соединений. Предложенные в работе методы показали высокую эффективность и выходы продуктов реакции.

В ходе исследования автором была выполнена большая синтетическая и экспериментальная работа, проведен детальный анализ синтезированных молекул с применением современных методов, таких как спектроскопия ЯМР и рентгеноструктурный анализ. Важные результаты работы и выдвинутые предположения подтверждены проведенными квантово-химическими расчетами, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными и позволяют лучше понять механизмы взаимодействий в этих соединениях.

Таким образом, представленная диссертация направлена на углубление понимания структурных и химических свойств производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и разработку новых методов их синтеза, что имеет важное значение для различных областей химии, включая разработку новых материалов и катализаторов, а также для понимания механизмов биохимических реакций. Также стоит отметить, что текст автореферата логически структурирован, что позволяет легко следить за ходом исследования и его результатами. Цель и задачи работы четко сформулированы и успешно достигнуты в ходе исследования. Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов не вызывает сомнений. Основные аспекты работы отражены в публикациях в международных журналах и доложены на конференциях, что подтверждает их значимость и признание в научном сообществе.

Однако при прочтении автореферата возникают 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...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 $\gamma(\text{N}\cdots\text{N})$ наблюдается в соединении **27НВF₄**, а по результатам квантово-химических расчетов в газовой фазе – в соединении **23НВF₄**. Однако исходя из структур соединений, полученных методом РСА, представленных на рисунке 4, главное их отличие заключается в наличии специфического взаимодействия NH протона с анионом BF_4^- в **23НВF₄**, что также может служить причиной увеличения барьера активации и 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?

Данные комментарии не снижают значимость диссертационной работы, а ее результаты представляют ценное научное исследование. Работа выполнена на высоком научном уровне и демонстрирует глубокое понимание автором теоретических и экспериментальных аспектов исследования. В ходе исследования был получен ряд новых соединений и разработаны новые и более простые методы получения уже известных веществ, что требует довольно обширных знаний и навыков органического синтеза.

Таким образом, считаю, что представленная диссертация Марченко Андрея Владимировича на тему: «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» по содержанию, объему, актуальности и научной новизне представляет собой ценное научное исследование и **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 химических наук, а её автор, Марченко Андрей Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Муллоярова Валерия Вячеславовна

Кандидат химических наук,

ассистент кафедры физической органической химии Института химии

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26

Тел. +79508608013

e-mail: v.mulloyarova@spbu.ru

Личную подпись
И.О. начальника отдела кадров
И.И. Константинова
06.05.2025



Я, Муллоярова Валерия Вячеславовна, 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.