

Отзыв научного консультанта

на диссертационную работу Филатовой Екатерины Александровны «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства», представленную в диссертационный совет 24.2.398.05 при ФГАОУ «Северо-Кавказский федеральный университет» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Е.А. Филатовой выполнена в области химии 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) и родственного гетероциклического соединения - 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. ДМАН или «протонная губка» – широко известное органическое супероснование со специфичным проявлением основных и других химических свойств, которое на протяжении ряда лет изучается на кафедре органической химии ЮФУ, где и проводились диссертационные исследования. К началу исследований Екатерины Александровны функционализация ДМАН и перимидона осуществлялась исключительно классическими синтетическими методами. Диссертант впервые применила современные каталитические методы функционализации к указанным субстратам. В рамках диссертационной работы выполнен синтез ранее неизвестных алкинилпроизводных указанных субстратов с использованием Pd-катализируемой реакции сочетания по Соногашире, в том числе соединений олигомерного типа. Проведено всестороннее исследование химических и физико-химических свойств целевых молекул - изучена основность, спектральные и структурные характеристики. Получены новые данные об «эффекте поддержке» и его влиянии на основность производных ДМАН. Выявлены новые типы превращений алкинилпроизводных ДМАН, подчеркивающие специфику ДМАН как субстрата. Объем полученных Екатериной Александровной экспериментальных результатов столь велик, что обширный материал, связанный с каталитическим арилированием ДМАН, было решено не включать в диссертацию. Представленные в диссертации результаты опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах, преимущественно Q1 и Q2, что свидетельствует о их высоком научном уровне и актуальности.

Новизна и теоретическая значимость диссертационного исследования Е.А. Филатовой заключается в разработке методов синтеза ранее неизвестных алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая олиго(арилэтинилэны) и 1,4-диарил-1,3-бутадienes на основе ДМАН, содержащие от двух до четырёх фрагментов ДМАН. Продемонстрирована специфика протекания Pd-катализируемых реакций сочетания в ряду указанных субстратов. Установлено, что стерическая загруженность галогенпроизводных ДМАН приводит к конкуренции реакций *орто*-алкинирования или *орто*-арилирования с Pd-катализируемыми процессами гидродегалогенирования и гидродегалогенирования/*N*-деметилирования.

Выявлена склонность *орто*-алкинилпроизводных ДМАН к циклизации в бензо[*g*]индолы. Обнаружено четыре основных типа этих превращений, обсуждены их механизмы. Обнаружены два новых каскадных превращения с участием 2- и 4-этинилпроизводных ДМАН, приводящих к образованию производных аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индола и нафто[1,2-*k*]флуорантена. Найдено, что в условиях термолиза *перидиалкинилперимидоны* подвергаются циклизации в 3,5-диаза-3*H*-

дибензо[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-оны – производные ранее неизвестной полиядерной гетероциклической системы.

Методами рентгеноструктурного анализа изучена молекулярная структура алкинил производных ДМАН и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также солей указанных производных ДМАН. Обсуждено влияние структурных параметров полученных соединений на их реакционную способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства.

Экспериментально определена основность алкинилпроизводных ДМАН. На основе данных РСА и значений pK_a для описанных ранее и синтезированных в данной работе 2,7-дизамещенных производных протонной губки получены новые представления об “эффекте поддержки” и его сложной природе, включающей стерические, электронные и различные нековалентные взаимодействия.

Подробно исследованы процессы протонирования/депротонирования олиго(арилэтиниленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки – редкого примера органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов.

Исследованы оптические свойства алкинилпроизводных ДМАН и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. Обсуждено влияние расположения алкинильных групп в остатках ДМАН, электронной природы заместителей в арильных кольцах олигомеров, протяженности π -системы олигомера, протонирования фрагментов ДМАН на оптические свойства.

Практическая значимость настоящего исследования заключается в разработке и оптимизации методов синтеза (поли)алкинилпроизводных ДМАН и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая соединения олигомерного типа, содержащие от 2 до 4 фрагментов ДМАН, связанных ацетиленовыми, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми линкерами. 1,4-Диарил-1,3-бутадиены на основе ДМАН с арилэтинильными заместителями в положении 7 представляют интерес в качестве пуш-пульных систем. Олигомеры с электроакцепторными группами в арилэтинильном заместителе – пример пуш-пульных систем А- π -D- π -D- π -А типа, а олигомеры с электродонорными группами в арилэтинильном заместителе могут быть превращены в пуш-пульные системы D- π -А- π -А- π -D типа путем протонирования звеньев ДМАН. Оптические свойства и тех, и других можно “переключать” путем протонирования/депротонирования фрагментов ДМАН.

Е.А. Филатова прекрасно ориентируется в научной литературе, умеет выделить главные тенденции развития выбранного научного направления, о чем свидетельствует подготовленный ею литературный обзор к диссертации. К тому же Екатерина Александровна является соавтором четырех опубликованных обзоров в выбранной области исследований. Диссертация написана грамотным языком, четко сформулированы цели и задачи исследования, выводы логичны.

Екатерина Александровна, являясь доцентом кафедры органической химии ЮФУ, несмотря на высокую загруженность преподавательской работой умело совмещала ее с научными исследованиями и руководством аспирантами. В работе над диссертацией она зарекомендовала себя целеустремленным, творческим исследователем, обладающим широкой научной эрудицией, умеющим ставить перед собой цель и достигать ее. Е.А. Филатова – высококвалифицированный химик-синтетик, владеющий большим арсеналом

