

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной работе
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский государственный педагогический
университет им. А. И. Герцена»
доктор педагогических наук, профессор



Кобрина Л.М.

«09» июня 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена»
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 Северо-Кавказском
федеральном университете на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 1.4.3. Органическая химия

1,8-Бис(диметиламино)нафталин (ДМАН) с момента своего открытия привлекает внимание исследователей в качестве очень сильного основания («протонная губка») с крайне низкой нуклеофильностью. Получено большое количество различных производных этих веществ, среди которых особый интерес получили *орто*-производные, благодаря открытию «эффекта поддержки». Вместе с тем, до настоящего времени сведения о производных ДМАН, содержащих этильные фрагменты, практически отсутствовали. Введение таких ненасыщенных фрагментов, с одной стороны, существенно расширяет их синтетический потенциал, а, с другой стороны, позволяет настраивать электронную организацию молекул под необходимые задачи. В связи с этим, диссертационное исследование Филатовой Екатерины Александровны, посвященное изучению химии алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, его структурно однотипного аналога 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, является, несомненно, **высоко актуальным**.

Диссертационная работа (371 страница) построена классическим образом и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных

обозначений, а также списка использованной литературы, включающего 437 наименований.

Во введении дано обоснование актуальности выполненного исследования, обозначены его цель и задачи, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, степень апробации работы, степень достоверности и личный вклад диссертанта.

В литературном обзоре (Глава 1, 308 источников), который непосредственно связан с темой диссертационного исследования, проводится анализ известных методов синтеза диалкинилнафталинов и *орто*-амино(алкинил)нафталинов. Также рассматриваются химические свойства диалкинилнафталинов и особенности гетероциклизации *орто*-амино(алкинил)нафталинов. Несомненно, такой обзор подтверждает актуальность выбранной темы и оказывает автору помощь в разработке синтетических подходов к рассматриваемым в работе реакциям, а также в прогнозировании их результата.

В главе 2 представлен анализ, полученных автором экспериментальных данных, по синтезу и свойствам 2-алкинил-, 4-алкинил- и 2,7-диалкинилпроизводных 1,8-*бис*(диметиламино)нафталина. Большим синтетическим достижением, при этом, является получение моно- и диалкинилзамещенных ДМАН, последние из которых могут содержать как одинаковые, так и разные (что особенно ценно) алкинильные фрагменты. Полученные автором данные по основности синтезированных структур, а также изученные структурные особенности (методом РСА), позволяют обосновать «эффект поддержки». Не менее интересными оказываются полученные автором результаты гетероциклизации изучаемых субстратов в бензо[*g*]индолы. В следующей главе 3 Екатерина Александровна, развивая накопленный опыт, успешно разрабатывает методы синтеза олигомеров на основе ДМАН, сшитых этинильными и диэтинильными линкерами. Ещё одним несомненным достоинством работы является синтез и изучение химии алкинилпроизводных *N,N*-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, как структурно однотипного аналога ДМАН (Глава 4). При этом автором обнаружена и описана уникальная 1,2-миграция алкинильной группы в условиях реакции Соногаширы.

Значимость для науки результатов диссертационного исследования

Изучены особенности синтеза ранее неизвестных (поли)алкинилпроизводных 1,8-*бис*(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая соединения

олигомерного типа (олиго(ариленэтинилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадины). Изучена реакционная способность (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. Выявлена склонность *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов к циклизации в бензо[*g*]индолы. Обнаружено четыре основных типа этих превращений, включая катализируемую палладием, поташом и фарфором трансформацию в 3-метилбензо[*g*]индолы, протекающую через крайне редкую [1,3]-миграцию *N*-метильной группы из диметиламиногруппы в положение 3 индольного кольца. Обнаружены два новых каскадных превращения с участием этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов, приводящие к образованию производных *N,N*-7-триметил-7*H*-аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индол-8-амин и нафто[1,2-*k*]флуорантена. Установлено, что в условиях термолиза *пери*-диалкинильные производные 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она подвергаются циклизации в 3,5-диаза-3*H*-дибензо[*cd,k*]флуорантен-4(5*H*)-оны. Определена основность алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, что вместе с данными РСА позволяет высказать предположения об «эффекте поддержки». Подробно исследованы процессы протонирования/депротонирования олиго(ариленэтиниленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадинов на основе протонной губки – редкого примера органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов. Полученные данные позволяют прогнозировать результаты реакций для структурно подобных субстратов. Диссертационное исследование Филатовой Екатерины Александровны следует рассматривать как новое научное направление в области химии «протонных губок» с расширенной π -системой, содержащих несколько высокоосновных фрагментов.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования

Разработаны методы синтеза оригинальных (поли)алкинил- и (ди)арилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также олигомеров, содержащих от 2 до 4 фрагментов ДМАН, связанных ацетиленовыми, бугадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми мостиками.

Полученные олигомеры в зависимости от электронной организации представляются пуш-пульными системами с разным чередованием донорных и акцепторных фрагментов, при протонировании фрагмента ДМАН которых может

происходить переключение оптических свойств, что может быть использовано при разработке оптических сенсоров и подобных систем.

Степень достоверности научных положений, выводов, сформулированных в диссертационной работе

Степень достоверности результатов проведенного исследования обеспечивается согласованностью полученных результатов, систематическим подходом, большим объемом экспериментальных данных, а также подтверждается использованием набора современных физико-химических методов исследования: ЯМР ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ИК, УФ спектроскопия, спектры флуоресценции, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ (порядка 35 соединений).

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Разработанные автором методы синтеза алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, его структурно однотипного аналога 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она и гетероциклов на их основе представляют несомненный интерес для специалистов в области синтетической органической химии. Массив полученных структурных данных может быть полезен специалистам, занимающимся изучением особенностей структурной организации молекул. Данные по особенностям протонирования и оптическим свойствам алкинилсодержащих «протонных губок», несомненно, важны для специалистов в области физической органической химии.

С результатами диссертационного исследования следует ознакомить коллективы следующих научных и учебных учреждений, проводящих научно-исследовательские работы, связанные с синтезом и химией гетероциклических структур, а также азотсодержащих и ацетиленовых соединений: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Новосибирский институт органической химии СО РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и др.

Замечания по диссертационной работе

По диссертационной работе Филатовой Е.А. имеются следующие вопросы и замечания:

1. Предпринимались ли попытки проведения гетероциклизации соединения **545c** при использовании цеолитов / молекулярных сит вместо «фарфорового катализа»?
2. Как можно объяснить наличие в спектрах ЯМР ^{13}C ряда соединений (например, соединения **549a**, **569e**, **573a**, **621**) большего количества сигналов (на один), чем должно быть теоретически?
3. Имеется ли у автора гипотеза о причинах слабопольного смещения сигналов ядер углерода связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектрах ЯМР ^{13}C (например, для соединения **547**) при введении триметилсильной группы в алкинильный фрагмент?
4. Для удобства сопоставления результатов в диссертации и автореферате нумерацию соединений, полученных соискателем и представленных в диссертации, следовало синхронизировать с нумерацией таковых в автореферате.
5. Неудачные выражения и опечатки, обнаруженные в диссертации: С. 3, «дибизо», С. 15-16, «Следует заметить, что ранее нами было опубликовано два других обзора, имеющих отношения к теме диссертации: один из них касается нейтральных супероснований на основе гетероциклов [8], а другой посвящен химии бензо[g]индолов [35]» (среди авторов статьи [35] нет соискателя или научного консультанта, она посвящена превращению олигоалкинов в полиароматические структуры); С. 81, 94, 118, 212, 221 – много пустого места на странице; С. 161, «пара-изомеры» (для нафталинового кольца желательнее использовать нумерацию); С. 193, в схеме 270 и схеме 271 соединение **571** должно быть **572**; С. 220, «раздел 2.1.4» (должно быть 2.4); С. 230, «в разделе 2.1.5» (должно быть 2.5); С. 234, «соединения **606f** (должно быть **616f**); С. 270, «3.37 (с, 1H)» (должно быть «2H»); С. 278, 279 «бардовый»; С. 283, «Соединение **569b** образуется в виде желтых кристаллов с выходом 180 мг» (должно быть **569d**); С. 285, 286 «таблица 8» (должно быть «таблица 10»); С. 289 – данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C для соединения **572** дублируют информацию со С. 286; С. 304, «табл. 12» (должно быть «табл. 15»); С. 321, «Соединение **636**» (должно быть **647**); в списке литературы для одних ссылок приводятся doi (например, [3], а для других нет (например, [1, 2, ...23])).
6. Неудачные выражения и опечатки, обнаруженные в автореферате: ссылки на С. 8; повтор фразы «два других обзора...» на С. 8; С. 15 – схема 7 (она уже есть на С. 10); С.

16 – схема 8 (она уже есть на С. 11), С. 24 – рисунок 3 (он уже есть на С. 14), С. 32, «выделен синим цветом», «выделен зеленым» (нет выделения цветом).

Высказанные замечания по рецензируемой обстоятельной работе носят, главным образом, характер пожеланий или дискуссионных вопросов, но не умаляют научную значимость и очевидные достоинства прекрасно выполненного исследования.

Соответствие содержания автореферата и содержания диссертации. Соответствие содержания диссертации и содержания опубликованных работ

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации и оформлен в соответствии с требованиями. Опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации, а также положения, выносимые на защиту. Основное содержание диссертации представлено в 20 оригинальных статьях, опубликованных в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, а также апробировано на девяти конференциях Всероссийского и международного уровня.

Оценка языка и стиля диссертации и автореферата

Диссертация хорошо оформлена, ясно и четко изложена прекрасным химическим языком, найденные опечатки, в целом не снижают общее хорошее впечатление о диссертации.

Соответствие темы диссертации и научной специальности

Диссертационная работа Филатовой Е.А. «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной проблемы синтеза алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов и использования их синтезе азотсодержащих гетероциклических структур, что позволяет классифицировать данную работу как новое научное направление в области химии «протонных губок» с расширенной π -системой, содержащих несколько высокоосновных фрагментов, с большим потенциалом практического применения.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная работа

Филатовой Екатерины Александровны на тему «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в последней ред.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Филатова Екатерина Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа соискателя обсуждена на заседании кафедры органической химии РГПУ им. А. И. Герцена 06 июня 2025 г., протокол № 9.

Я, Макаренко Сергей Валентинович, 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.

Декан факультета химии
РГПУ им. А. И. Герцена,
доктор химических наук
(02.00.03 – Органическая химия),
доцент

Макаренко Сергей Валентинович

09 июня 2025 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Адрес: 191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48

Телефон: + 7 (812) 312-44-92

E-mail: mail@herzen.spb.ru

«Подпись руки С.В. Макаренко заверяю»

Начальник управления подготовки
и аттестации кадров высшей
квалификации

А.А. Лактионов

