

Отзыв официального оппонента

Трифонова Ростислава Евгеньевича
на диссертационную работу Филатовой Екатерины Александровны
на тему «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-
диалкил-1Н-перимидин-2(3Н)-онов: синтез и свойства», представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Создание и исследование соединений, способных селективно взаимодействовать с различными физическими, химическими или биологическими объектами, представляется крайне важной областью современной науки в целом и органической химии в частности. В органической химии это напрямую затрагивает такие фундаментальные разделы как супрамолекулярная химия, «зеленая химия», катализ, биомедицина и проч. В ближайшем будущем можно ожидать существенных достижений именно в этих областях науки, а также широкое внедрение результатов фундаментальных исследований в технику и производство.

1,8-Бис(диметиламино)нафталин, его производные и аналоги являются особенными агентами. Их уникальность связана с тем, что они способны избирательно взаимодействовать с самым распространенным и самым легким ионом – протоном. Эта способность проявляется в их аномально высокой основности и сравнительно низкой нуклеофильности в сравнении с другими органическими аминами. В основе этих явлений лежит сильное отталкивание неподеленных электронных пар атомов азота пери-диметиламиногрупп в свободном основании и отсутствии такого напряжения в соответствующей сопряженной кислоте. Соединения такого типа, получившие название «протонные губки», нашли применение в качестве реагентов в органическом синтезе, биомедицине и многих других областях. Разработке методов получения и исследованию свойств данных соединений посвящены тысячи работ, выполненные представителями различных научных групп по всему миру. Особенно хотелось бы отметить большой вклад в развитие химии «протонных губок» представителей научной школы кафедры органической химии Южного федерального университета, возглавляемой длительное время профессором Александром Федоровичем Пожарским. Вышеизложенное свидетельствует об актуальности работ в области химии производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина, выполненных соискателем.

Целью диссертационной работы Филатовой Екатерины Александровны явились синтез ранее неизвестных алкинилпроизводных 1,8-

бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1Н-перимидин-2(3Н)-онов, а также исследование их структуры, спектральных, основных и других свойств. Автор использовала в своей работе современные методы тонкого органического синтеза, включая металл-катализируемые реакции, а также спектрального и структурного анализа. В ходе выполнения работы были исследованы несколько рядов принципиально новых соединений. В результате этих исследований были сделаны выводы обобщающего характера. Исследования, выполненные соискателем, обладают научной новизной и вносят существенный вклад в развитие химии 1,8-бис(диметиламино)нафталина и его аналогов.

Диссертационное исследование Филатовой Е.А. выполнено в классической форме и содержит все необходимые разделы: литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, список литературы и приложения.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, посвященный методам синтеза, химическим свойствам и областям применения производных диалкинилнафталинов и орто-амино(алкинил)нафталинов. Обзор грамотно структурирован в соответствии с типами алкинилнафталинов и включает анализ около 300 литературных источников в основном за последние годы. Здесь подробно разбираются условия проведения тех или иных реакций, а также взаимосвязь выходов целевых продуктов с природой субстратов. Много внимания уделено практическим свойствам таких соединений и перспективам их использования в органическом и неорганическом синтезе. Отдельный интерес вызывает анализ методов получения и свойств олигомеров и дендримеров на основе алкинилнафталинов. Несмотря на сложность и разносторонность обсуждаемых вопросов, автору в полной мере удалось проанализировать известный материал по теме. Полагаю, что данный литературный обзор может быть интересен широкому кругу химиков-органиков. В целом, хотелось бы особенно отметить грамотную работу соискателя с литературными источниками везде по тексту диссертации. По результатам анализа литературы автором был сделан вывод о перспективных направлениях исследований, что и было реализовано далее.

В разделе «Обсуждение результатов» описаны результаты исследований Филатовой Е.А., разделенные на 4 главы. Представленные результаты обсуждаются критически и весьма подробно. Выбор моделей и методов вполне обоснован.

В главе 2 описаны синтез и свойства 2-алкинил-, 4-алкинил- и 2,7-диалкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов путём сочетания 2- и 4-

иоднафталинов с терминальными алкинами по Соногашире и по Кастро-Стефенсу. В работе обсуждается влияние природы субстратов на выходы целевых соединений, а также оптимизированы условия для некоторых реакций. Автор предложила метод измерения основности полученных алкинилпроизводных путем соотнесения их сигналов в спектре ¹H ЯМР с сигналами незамещенного 1,8-бис(диметиламино)нафталина. Таким образом, были получены очень важные данные по константам ионизации новых синтезированных соединений. Важной частью данной главы является обсуждение влияния заместителей в орто-положениях на структуру и свойства «протонных губок», а также их электронные спектры поглощения. Полученные алкины были введены далее в гетероциклизацию с образованием соответствующих индолов. Механизм данной реакции и условия ее проведения были подробно проанализированы.

Глава 3 посвящена исследованию синтеза и свойств олигомеров на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина, получаемых по Соногашире сочетанием моно- и дийод-нафталинов с алкинами. Таким образом, были получены ди-, три- и тетрамеры. Кислотно-основные, спектрально-люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства данных соединений, а также их структура были подробно исследованы. Для некоторых соединений такого типа показана возможность циклизации в соответствующие полядерные индолы и координация с ионами Pt(II).

В главе 4 рассмотрены синтез и свойства моно- и полиалкинилпроизводных 1,3-диметил- и 1,3-диэтил-1H-перимидин-2(3H)-она, обсуждены их структура и реакционная способность. Данные соединения рассматриваются как синтоны для получения разнообразных полядерных ароматических углеводов. Синтез данных соединений в основном осуществлялся также по реакции Соногаширы.

В экспериментальной части автор весьма подробно описала препаративные методики синтеза соединений, в том числе различными методами, а также привела результаты физико-химических исследований, выполненных на современном уровне. Аналитические данные проработаны тщательно. Соискатель в диссертационном исследовании широко использовала современные методы электронной спектроскопии, вольтамперометрии, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализов. Строение и состав полученных соединений были доказаны однозначно.

Принципиальных замечаний по работе нет. Тем не менее, хотелось бы изложить некоторые комментарии и вопросы.

1. Хотя материал диссертации, в целом, проработан тщательно, в тексте диссертации изредка присутствуют некоторые неудачные выражения: например «ацетонитрильный раствор», «хроматографирование соединений», «экстракция реакционной массы» и т.п.

2. Для констант основности алкинилпроизводных, вычисленных путем соотнесения интенсивности их сигналов в спектре ^1H ЯМР с сигналами незамещенного 1,8-бис(диметиламино)нафталина, было бы целесообразно привести погрешность (см. Табл. 5). Важно также было обратить внимание на то, происходят ли изменения относительной интенсивности сигналов NH-протонов в спектрах ЯМР во времени или при изменении концентрации веществ?

3. Стоксовы сдвиги, обсуждаемые в главе 3, следовало бы привести в единицах частоты (волновых числах), но не длинах волн. Для полной оценки люминесцентных свойств анализируемых соединений стоило бы также определить квантовые выходы солей.

4. Из текста в главе 3 не ясно учитывался ли статический фактор при расчете констант основности соединений, содержащих два или три центра ионизации (димеры и тримеры), в сравнении с 1,8-бис(диметиламино)нафталином, обладающим только одним таким центром.

Отмечу, что данные замечания не носят принципиальный характер. Диссертационное исследование Филатовой Екатерины Александровны выполнено на высоком научном уровне. Экспериментальная часть содержит подробное описание процедур синтеза, а также все необходимые данные, доказывающие строение и состав полученных соединений. Полученные научные результаты не вызывают сомнений, а объем проделанной работы впечатляет. Практическая значимость исследований заключается в разработке методов синтеза новых соединений, потенциально обладающих «полезными» свойствами.

Материалы прошли апробацию на 9 научных всероссийских и международных конференциях. Основное содержание диссертационного исследования изложено в 20 статьях (в том числе 4 обзорах по теме диссертации) в международных и российских рецензируемых журналах (Q1-Q3), индексируемых базами данных Scopus, Web of Science и РИНЦ. Работа изложена на 371 странице машинописного текста и содержит 314 схем, 20 таблиц, 49 рисунков. Библиографический список включает 437 ссылки на литературные источники. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, а выводы по работе носят обобщающий характер.

Исследования, выполненные соискателем, вносят существенный вклад в развитие химии производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина («протонных губок») и химию гетероциклических соединений, в целом. Таким образом, по актуальности темы, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертация Филатовой Екатерины Александровны на тему: «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1Н-перимидин-2(3Н)-онов: синтез и свойства» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения 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.

Я, Трифонов Ростислав Евгеньевич, 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.

Официальный оппонент:

Трифонов Ростислав Евгеньевич

доктор химических наук, специальность 1.4.3. Органическая химия;

профессор

профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», СПбГТИ(ТУ)

Почтовый адрес: 190013, РФ, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49, литер А

Тел.: +7 921 988 54 43

e-mail: rost_trifonov@mail.ru

01.06.2025

Трифонов Р.Е.

Подпись *Трифонов Р.Е.*
Звездинская
Начальник отдела кадров *Р. Ширяев*