

**Отзыв официального оппонента**  
доктора химических наук, Утеповой Ирины Александровны  
**на диссертацию Филатовой Екатерины Александровны**  
«Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства», представленную на соискание ученой степени  
доктора химических наук  
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертация Филатовой Екатерины Александровны выполнена в высоко актуальной области современного органического синтеза, связанной с функционализацией и изучению свойств 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов, и стала результатом многолетних систематических исследований, скрупулезно проводимых на кафедре органической химии Ростовского (сегодня Южного федерального) университета. Синтез «протонных губок» – нейтральных органических оснований с аномально высокой термодинамической основностью вкупе с низкой нуклеофильностью предоставило важный инструмент в арсенал химика-синтетика. Это привело к существенному прогрессу ряда областей органической химии (развитие кислотно-основной теории, применение «протонных губок» в качестве реагентов, вспомогательных материалов для химических, биомедицинских и технологических задач), способствовали становлению и совершенствованию новой фундаментальной области знаний – супрамолекулярной химии (синтез криптандов и кавитандов, развитие концепций «молекулярного распознавания» и «взаимодействие гость-хозяин»). Кроме этого, благодаря исследованиям в области «протонных губок» была объяснена аномально высокая скорость и селективность биохимических процессов. Исходя из вышеизложенного, тематика диссертационной работы Филатовой Екатерины Александровны является высоко актуальной, а результаты этой работы имеют как фундаментальное, так и прикладное значение в области органического синтеза, супрамолекулярной химии, получении новых материалов.

Диссертация Филатовой Е.А. написана на 371 страницах и построена традиционным образом: введение, литературный обзор, посвященный синтезу и свойствам диалкинилнафталинов и *o*-амино(алкинил)нафталинов (Глава 1), обсуждение полученных диссертантом результатов (Главы 2-4), экспериментальная часть (Глава 5), заключение и список использованной литературы, включающий 437 наименований.

Литературный обзор «Синтез и свойства диалкинилнафталинов и орто-амино(алкинил)нафталинов» к диссертационной работе Филатовой Е.А. написан на 160

страницах, содержит 308 ссылок на отечественные и зарубежные источники. Обзор состоит из четырех значительных разделов:

1. Синтез диалкинилнафталинов;
2. Синтез олиго(нафтилен-этиленов);
3. Свойства диалкинилнафталинов;
4. Синтез и гетероциклизации *орто*-амино(алкинил)нафталинов.

Весомость списка использованной литературы свидетельствует о тщательности проведенного анализа опубликованных данных по разрабатываемой тематике. На основе анализа ранее опубликованных данных и, учитывая имеющийся в коллективе лаборатории экспериментальный опыт, Филютовой Е.А. был обоснован выбор предложенных в работе эффективных подходов для синтеза целевых соединений.

В главе 5 диссертации представлены экспериментальные методики синтеза исходных соединений и целевых продуктов, а также их физико-химические характеристики. Экспериментальная часть работы выполнена на профессиональном уровне с привлечением современного набора методов физико-химического анализа, в том числе и для исследования молекулярной структуры синтезированных соединений.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы.

В ходе проведенных исследований использовались классические и современные высоко эффективные каталитические методы функционализации органических соединений, была проведена оптимизация условий проводимых превращений. В результате исследований были разработаны методы синтеза неизвестных ранее (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, в том числе соединений олигомерного типа (олиго(арил-этилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиины). Была показана специфичность протекания каталитических реакций Соногаширы и Глазера-Хея, примененных в синтезе целевых соединений. Установлено, что стерическая нагруженность галогенпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина приводит к конкуренции реакций *орто*-алкинирования с Pd-катализируемыми процессами гидродегалогенирования и гидродегалогенирования/*N*-деметилирования. Обнаружена ранее неизвестная перегруппировка - 1,2-миграция частицы H-Pd-Br (или H-Pd-C≡C-SiMe<sub>3</sub>) из положения 6 в соседнее положение 5 в сочетании 4,6,7,9-тетрабром-1,3-диметил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-она с триметилсилилацетиленом. Исследована реакционная способность (поли)алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, выявлена тенденция *орто*-алкинил-1,8-бис(диметиламино)нафталинов к циклизации в бензо[*g*]индолы под действием различных реагентов, в том числе протекающую через [1,3]-миграцию *N*-метильной группы из

диметиламиногруппы в индольное кольцо. Обнаружены два превращения каскадного типа 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-амина и нафто[1,2-*k*]флуорантена. Установлено, что в условиях термолита *перу*-диалкинильные производные 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она подвергаются циклизации с образованием новой полиядерной гетероциклической системы (3,5-диаза-3*H*-добензо[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-она). Синтезирован неизвестный ранее комплекс Pt(II), включающий в своей структуре фрагменты 4-этинил-1,8-бис(диметиламино)нафталина. Исследованы оптические свойства алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, полученные результаты обсуждены с точки зрения их строения (расположения алкинильных групп в остатках ДМАН, электронной природы заместителей в арильных кольцах олигомеров, протяженности π-системы олигомера, протонирования фрагментов ДМАН).

Несомненным украшением работы является попытка структуризации и систематизации структурных данных алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, протонных солей алкинилпроизводных ДМАН и определения их влияния на реакционную способность, химические и физико-химические свойства.

Экспериментально определена основность алкинилпроизводных 1,8-бис(диметиламино)нафталина. На основе данных рентгеноструктурного анализа и констант основности для описанных ранее и синтезированных в данной работе 2,7-дизамещенных производных протонных губок, получены новые теоретические представления об “эффекте поддержки” и многогранной природе, включающей в себя взаимодействия, связанные со стерическими, электронными и нековалентными эффектами. Впервые представлена классификация *орто*-заместителей проявления “эффекта поддержки”, основанная на их электронных и пространственных свойствах.

Детально исследованы процессы протонирования/депротонирования олиго(арилэтиниленов) и 1,4-диарил-1,3-бутадиенов на основе протонной губки – редких примеров органических соединений, содержащих несколько высокоосновных фрагментов в своей структуре.

**Практическая значимость** заключается в разработке методов синтеза (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, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми спейсерами.

Некоторые из полученных соединений, такие как 1,4-диарил-1,3-бутадиины, содержащие остатки ДМАН с арилэтинильными заместителями в положении 7, представляют интерес в качестве пуш-пульных систем различных типов в зависимости от эффекта заместителей. Олигомеры с электроноакцепторными группами в арилэтинильном заместителе могут быть пуш-пульными системами А-π-D-π-D-π-A типа, с электронодонорными группами могут быть превращены в пуш-пульные системы D-π-A-π-A-π-D типа путем протонирования звеньев ДМАН. Их оптические свойства можно “переключать” путем протонирования/депротонирования фрагментов ДМАН. Олиго(арилэтинил) на основе протонной губки (4-2'-7'-4''-тример) при монопротонировании центрального фрагмента ДМАН трансформируется в пуш-пульную D-π-A-π-D систему и приобретает ярко-красное окрашивание. Полностью протонированные олигомеры проявляют флуоресцентную активность.

**Методология и методы диссертационного исследования.** В ходе исследований использовались классические и современные каталитические методы и приемы органического синтеза. Условия проводимых превращений оптимизировались. Для разделения реакционных смесей и очистки синтезированных соединений использовались методы жидкостной хроматографии и кристаллизация. Структуру и чистоту полученных соединений устанавливали с помощью комплекса физико-химических методов:  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, в том числе масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного и элементного анализа, тонкослойной хроматографии. Изучение оптических свойств (спектров абсорбции и флуоресценции) в растворах проводилось в соответствии с описанными в литературе стандартными и апробированными методиками. Электрохимические свойства исследовались методом циклической вольтамперометрии.

Достоверность результатов, полученных в рамках диссертационного исследования сомнений не вызывает, так как для доказательства структуры полученных соединений автором грамотно применялись методы спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, УФ спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), данных элементного анализа. Был осуществлен и подробно интерпретирован рентгеноструктурный анализ для 30 соединений. Электрохимические свойства исследовались методом циклической вольтамперометрии. Анализ состава, чистоты и физико-химических свойств полученных соединений осуществлялся на современном сертифицированном оборудовании.

Личный вклад соискателя связан с участием в определении задач исследования, планировании и проведении лабораторных экспериментов, анализе полученных

экспериментальных, спектральных и структурных данных, обобщении результатов и подготовке к публикации материалов исследований.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждает серьезная апробация работы. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 20 рекомендованных ВАК и входящих в международные базы цитирования Scopus, Web of Science и РИНЦ печатных работах, результаты исследования представлены на международных и Российских конференциях.

Автореферат отражает содержание диссертации. Диссертационная работа добротной подготовлена, принципиальных замечаний по работе нет, количество опечаток не критично.

При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и вопросы:

1. Проводились реакции гетероциклизации *орто*-алкинилпроизводных протонной губки в присутствии других окислителей, в том числе в среде чистого кислорода?

2. Были ли проведены дополнительные эксперименты по установлению механизмов реакций с привлечением ГХ-МС реакционных смесей для выявления элиминирования таких молекул, как  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_4$  (Схемы 271, 272 диссертации), а также по использованию радикальных ловушек или ЭПР экспериментов для регистрации радикальных промежуточных частиц ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) (Схема 262 диссертации)?

3. Могут ли для соединений типа 573a,b быть зафиксированы две энантиомерные формы, наблюдалось и исследовалось ли это явление?

4. В экспериментальной части не указаны приборы для регистрации элементного анализа, УФ спектров, условия исследования электрохимических свойств?

Необходимо отметить, что замечание и вопросы являются непринципиальными и не влияют на концепцию и научное значение результатов, полученных в диссертационном исследовании Филатовой Е.А. Диссертационная работа Филатовой Екатерины Александровны «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства» является высоко актуальным, законченным, научно-обоснованным исследованием, отличающимся оригинальностью, научной новизной и практической значимостью. Оно выполнено на высоком научном уровне с использованием современных методов органического синтеза и доказательств структуры полученных соединений. Диссертационная работа отличается единством и логичностью построения, достоверность полученных диссертантом новых научных результатов не вызывает сомнений.

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

