

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Аксенова Дмитрия Александровича

на диссертационную работу Марченко Андрея Владимировича

«Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Открытие соединений на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН), также известных как «протонные губки», привело к появлению области химии нейтральных супероснований. Данные структуры имеют сильные короткие водородные связи (СКВС) и могут выступать как мягкие, селективные катализаторы в частности и в биохимических процессах. Учитывая это, разработка новых, селективных методов синтеза подобных систем исходя из доступных предшественников и в минимальное число стадий является **актуальной задачей**. Диссертационное исследование Марченко А.В. посвящено разработке эффективных, селективных методов синтеза различных производных ДМАН, содержащих объемные заместители, а также их солей. Изучению влияния «эффекта поддержки» и «эффекта прищепки» на общую структуру молекул. Получению метоксипроизводных «протонной губки» нуклеофильным Cu-катализируемом метоксибромированием.

**Целью** диссертационной работы являлась модификация «протонных губок» на основе нафталина с целью сближения атомов азота путем использования «эффекта поддержки» и «эффекта прищепки», а также поиск катионов ДМАН, в которых реализуется минимальное межазотное расстояние.

Поставленные Марченко А.В. задачи были выполнены в полном объеме. Ключом к решению данных задач стала модификация ДМАН включением заместителей в *орто*- и *пери*- положения, что позволило использовать «эффект поддержки» и «эффект прищепки» и сблизить атомы азота. Также разработка метода нуклеофильного метоксилирования позволила получить суперосновные метоксипроизводные ДМАН. Селективное металлирование открыло путь к тетразамещенным производным ДМАН и позволило оказать двойной «эффект поддержки».

Диссертация имеет следующее классическое построение: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальная часть и заключение.

В **литературном обзоре** представлены обширные сведения об анион-катионных взаимодействиях в солях «протонных губок». Литературный обзор достаточно хорошо структурирован и включает подробный анализ статей для понимания современного состояния исследований по тематике диссертации.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений. Автором использовались современные методы физико-химического анализа, такие как  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения и рентгеноструктурный анализ. Диссертационная работа Марченко А.В. прошла серьезную апробацию.

Среди наиболее ярких **научных и практических достижений** работы можно отметить: диссертантом было показано влияние «эффекта поддержки» и «эффетка прищепки» на общую структуру молекул и параметры  $\text{NHN}^+$  водородной связи. Получено новое минимальное значение межазотного расстояния. Разработан метод нуклеофильного метоксилирования, что позволило наработать суперосновные метоксипроизводные ДМАН. Был исследован двойной «эффект поддержки» тетразамещенных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина. Хотелось бы обратить внимание на высокий теоретический и экспериментальный уровень работы.

Диссертационная работа хорошо подготовлена, число имеющихся опечаток не критично, принципиальных замечаний по работе нет. Автору можно адресовать ряд вопросов дискуссионного характера и обратить внимание на некоторые недостатки.

1. В работе имеются опечатки, неудачные выражения, хотя их количество и невелико.
2. В работе указано, что при записи ЯМР и масс-спектров триметилсиланового производного происходит протодесилилирование (рис. 60). Как Вы думаете, чем это обусловлено и насколько устойчивы данные соединения?
3. В работе указывается, что 4,5-диметилпроизводное ДМАН было получено из нафтопирана. При этом требовалось 140 часов и дорогие катализаторы.

Вместе с тем, диссертантом было показано, что метилпроизводные можно получать более быстрым и дешевым способом из бромпроизводных, синтез которых также был продемонстрирован диссертантом. Чем была обусловлена необходимость использования данного метода?

4. Практически все соли полученных производных ДМАН-тетрафторбораты. Чем обусловлен данный выбор и пробовали ли исследовать другие варианты солей полученных соединений?

**Заключение по диссертационной работе.** Резюмируя вышесказанное, можно утверждать, что Марченко А.В. выполнено оригинальное научное исследование влияния «эффекта прищепки», «эффекта поддержки», а также «двойного эффекта поддержки» на общую структуру молекулы и параметры NHN водородной связи, в синтезированном ряду ранее неизвестных тетразамещенных производных 1,8-бис(диметиламино)нафталина и их солей. Диссертантом был разработан способ получения метоксипроизводных «протонной губки», основанный на нуклеофильном Si-катализируемом метоксибромировании *орто*- и *перибромидов* ДМАН. Также был показан метод получения бициклических пероксидов, реакцией дикарбонильных соединений с использованием в качестве катализатора кислотных катионитов. Были проведены обширные структурно-спектральные исследования полученных соединений и их солей. Результаты диссертационной работы представляют существенный интерес для синтетической химии, а также исследователей, работающих в междисциплинарных направлениях.

Таким образом, по актуальности поставленной задачи, научной новизне, достоверности, теоретической и практической значимости, степени обоснованности выводов, объему выполненных исследований диссертационная работа «Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина». Работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от № 842 от 24.09.2013 года (в текущей редакции), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важных теоретических и практических задач синтеза и модификации структуры «протонных губок», что важно для развития синтетической органической и медицинской химии, а ее автор Марченко Андрей Владимирович,

безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

**Официальный оппонент:**

Доцент, кандидат химических наук  
по специальности 1.4.3. Органическая химия,  
Доцент кафедры органической химии  
Химического Факультета СКФУ



Аксенов Д.А.

05.06.2025

Почтовый адрес: 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1

Телефон: 8 (8652) 95-68-08

Адрес электронной почты: [daksenovncfu@gmail.com](mailto:daksenovncfu@gmail.com)

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»,  
Химический факультет



ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ

Д.А. Аксенов  
Заместитель Председателя  
Управления  
делами СКФУ

Аксенова А. В.