

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Филатовой Екатерины Александровны на тему «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онон: синтез и свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Е.А. Филатовой «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онон: синтез и свойства» выполнена в области химии 1,8-бис(диметиламино)нафталина (ДМАН) и его гетероциклического аналога – 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она. ДМАН или «протонная губка» – широко известное органическое супероснование со специфичным проявлением основных и других химических свойств, на протяжении ряда лет изучается на кафедре органической химии ЮФУ. В развитии этого важного для химии органических супероснований направления автором работы выполнен синтез ранее неизвестных алкинилпроизводных двух указанных типов субстратов по Pd-катализируемой реакции Соногаширы. Изучены основные свойства полученных алкинилпроизводных, их спектральные и структурные характеристики. Получены новые данные о влиянии «эффекта поддержки» со стороны соседнего заместителя на основность производных ДМАН, позволяющие осуществить классификацию обуславливающих это влияние факторов. Исследованы превращения алкинилпроизводных ДМАН и выявлены их новые типы. Актуальность работы, в силу теоретической значимости явления суперосновности и его практического потенциала не вызывает сомнений.

Новизна и теоретическая значимость диссертационного исследования заключается в дальнейшем развитии химии органических супероснований на основе ДМАН, его гетероциклического аналога, 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она и разработке методов синтеза их ранее неизвестных, включая олиго(арилен-этинилены) и 1,4-диарил-1,3-бутадиены на основе ДМАН, с двумя, тремя или четырьмя фрагментами ДМАН. Продемонстрировано необычное протекание Pd-катализируемых реакций сочетания в ряду указанных субстратов, которым часто сопутствует дальнейшая гетероциклизация их первичных продуктов, арилалкинильных производных, с участием соседней диметиламиногруппы. Последняя в ходе этой циклизации подвергается довольно необычным для такой группы трансформациям, – монодеметилированию с внутримолекулярной миграцией метильной группы. В результате автором разработан оригинальный подход к производным бензо[*g*]индола. Установлено, что стерическая загруженность галогенпроизводных ДМАН приводит к конкуренции реакций *орто*-алкинирования с Pd-катализируемыми процессами гидродегалогенирования и гидродегалогенирования/*N*-деметилирования.

Для циклизации в бензо[*g*]индолы, что весьма интересно, обнаружено четыре основных варианта реакции, и предложены их механизмы. Обнаружены также два новых каскадных превращения с участием 2- и 4-этинилпроизводных ДМАН, приводящих к построению более сложных, малоизученных циклических систем аценафто[1,2-*b*]бензо[*g*]индола и нафто[1,2-*k*]флуорантена. Найдено, что в условиях термолитического перидиалкинилперимидоны способны циклизироваться с образованием производных, ранее неизвестной полиядерной гетероциклической системы, 3,5-диаза-3*H*-дibenzo[*cd,k*]флуорантен-4-(5*H*)-она. Молекулярная структура алкинилпроизводных ДМАН и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, а также солей указанных производных изучена методом рентгеноструктурного анализа. Обсуждено влияние структурных факторов на реакционную способность, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства полученных соединений.

Экспериментально определена основность полученных алкинилпроизводных ДМАН. На основе анализа данных РСА и результатов измерения pK_a для описанных ранее и новых синтезированных 2,7-дизамещенных производных протонной губки сформулированы новые представления о роли стерических, электронных факторов и

различных нековалентных взаимодействий в “эффекте поддержки” соседних к диметиламиногруппам ДМАН.

Подробно исследованы процессы протонирования/депротонирования олигомеров на основе протонной губки, с (арилена-этиниленовыми) и 1,4-диарил-1,3-бутадиеновыми мостиками, являющихся редким примером органических молекул с несколькими суперосновными центрами.

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

Практическая значимость исследования Е.А. Филатовой заключается в разработке и оптимизации методов синтеза (олиго)алкинилпроизводных ДМАН и 1*H*-перимидин-2(3*H*)-она, включая олигомеры на их основе, в которых суперосновные или гетероциклические системы связаны ацетиленовыми, бутадиеновыми, диэтинилфениленовыми и диэтинилнафтиленовыми линкерами. Получен выход на новые пуш-пульные системы с более чем одним комплектом пуш-пульных центров и с разным их взаимным расположением, в том числе с возможностями управления этими характеристиками за счет процессов протонирования/депротонирования, т.е. с кислотным способом переключения этих би-переключаемых систем, в том числе с эффектами фотопереключения.

Достоверность результатов проведенных исследований не вызывает сомнений, так как полученные результаты основаны на применении современных методов синтеза органических соединений и валидированы с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, включая ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрию высокого разрешения. Сформулированные по результатам работы выводы являются логичными, обоснованными и соответствуют современным теоретическим концепциям и представлениям. Полученные в диссертации результаты опубликованы в ведущих научных рецензируемых журналах Q1 и Q2, что свидетельствует о их высоком научном уровне и актуальности работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных докладов на девяти научных конференциях различного уровня, включая международные.

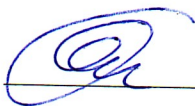
По диссертационной работе Е.А. Филатовой имеются небольшие замечания и вопросы:

- 1) Все-таки, на взгляд автора отзыва, заключительный раздел автореферата лучше было озаглавить как, скажем, Основные результаты и выводы, а не Заключение.
- 2) На стр. 16 автореферата, Схема 9, трансформация **24** \rightarrow **20**. Представляется ошибочным приведенное для этой трансформации отщепление, очевидно что отщепляться должен Pd^{+2} .
- 3) Сходная история с Pd^0 и на Схеме 10 (стр. 17), превращение **24** \rightarrow **26**. Опять, откуда он, Pd^0 , в этом превращении берется? Здесь же по факту электрофильное ароматическое замещение при участии в качестве электрофила иона AgPd^+ и некоего ароматического субстрата! Вот для следующего превращения на этой же схеме, **26** \rightarrow **17** нольвалентный Pd вполне уместен.
- 4) Схема трансформации **5** (**9**) \rightarrow **21** конечно одна из возможных, но не слишком вероятная. В частности, трансформация **C** \rightarrow **D** более вероятно идет просто путем присоединения к радикалу **C** молекулы кислорода. Этот путь не требует маловероятного соударения двух короткоживущих радикалов. Далее образующийся свободный радикал типа ROO^\cdot восстанавливается Cu^+ до аниона ROO^- , последний же, в соответствии со стрелочками, нарисованными автором, депротонирует метиленовую группу, чему способствует сопровождающая такое депротонирование ароматизация гидрированного пиррольного цикла.

Эти замечания, впрочем, не имеют существенного значения для общей оценки выполненного исследования. В целом же можно констатировать, что автором представленной диссертационной работы на тему «Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства», Филатовой Екатериной Александровной, выполнено большое, интересное и значимое в научном плане исследование, имеющее определенный практический потенциал и вносящее существенный вклад как в химию гетероциклических соединений, так и в химию органических супероснований. По своей актуальности, поставленным и решенным задачам, полученным результатам, их научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора работа **полностью соответствует** требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в его последней редакции) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Соответственно, ее автор, Филатова Екатерина Александровна, вполне заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Я, Морковник Анатолий Савельевич, 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.

Ф.И.О. составителя отзыва:



Морковник Анатолий Савельевич

Почтовый адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИФОХ ЮФУ

Телефон: +7 (938) 1627948

Адрес электронной почты: asmork@mail.ru

Наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

Должность: главный научный сотрудник НИИ физической и органической химии ЮФУ, зав. отделом химии гетероциклических соединений, председатель диссертационного совета ЮФУ 801.01.03 ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», доктор химических наук



Морковник Анатолий Савельевич

05.06.2025

Подпись Морковника А.С. удостоверяю

Директор НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», д.х.н.



Метелица А.В.