

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Чжу Чжунвэя «*Суперэлектрофильная активация некоторых функционально замещенных нафталинов в реакциях с бензолом и циклогексаном*», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Современную органическую химию сложно представить без кислотно катализируемых превращений: они находят широкое применение как в лабораторной практике, так и в промышленных процессах. Суперэлектрофильная активация – относительно молодое, но доказавшее свою перспективность направление кислотно-го катализа, успешно открывающее новые аспекты реакционной способности ароматических систем, а, соответственно, и новые синтетические подходы к получению полифункциональных органических соединений, включая структуры весьма ценные с точки зрения практического использования. В этой связи, несомненно, актуальным является диссертационное исследование Чжунвэя Чжу, направленное на развитие метода суперэлектрофильной активации применительно к реакциям с участием гидрокси-, нитро- и аминзамещённых нафталинов.

Научная новизна представленной к защите диссертационной работы Ч. Чжу связана со значимым расширением числа ароматических соединений, в отношении которых изучено поведение в условиях суперэлектрофильной активации Н-кислотами и кислотами Льюиса, с разработкой новых синтетических подходов и получением ранее не описанных органических соединений, доказательным обоснованием приемлемых механизмов протекания наблюдаемых превращений. В работе предложены новые методы получения ранее труднодоступных соединений, представляющих интерес в качестве полупродуктов синтеза хиральных производных, хелатных комплексов и фармакологически активных агентов, что свидетельствует о практической значимости полученных соискателем результатов.

Диссертация Ч. Чжу имеет общий объем в 106 страниц машинописного текста и включает в себя титульный лист, оглавление, введение, три главы основного содержания (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть), выводы, список литературы (146 источников, включая собственные публи-

кации автора по теме диссертации) и приложение. Работа содержит 57 схем реакций, 9 рисунков, 6 диаграмм и 7 таблиц.

В главе 1 (литературный обзор) рассмотрены теоретические основы метода суперэлектрофильной активации и опыт его приложения к различным нафталиновым ароматическим системам, включая нафталин, полиметилнафталины, изомерные нафтолы и нафталиндиолы, аминафтолы, нитроарены, а также хинолин, изохинолин и их гидроксипроизводные. По кругу рассматриваемых вопросов литературный обзор, безусловно, соответствует теме диссертационного исследования; цитируемые в нем источники охватывают значительный временной период (1961-2019 гг.) и свидетельствуют о хорошем знании соискателем степени разработанности выбранной темы в трудах отечественных (преимущественно новосибирской школы) и зарубежных исследователей.

Глава 2 посвящена обсуждению результатов собственных исследований; она состоит из 5 разделов, в которых добротнo и последовательно рассматриваются реакции 2,3- и 1,8-нафталиндиолов, бинола, тетрафторпиридиловых эфиров нафтолов, 1-нитро- и 1-аминонафталинов с бензолом и циклогексаном в условиях суперэлектрофильной активации галогенидами алюминия.

В процессе выполнения диссертационного исследования соискателем было получено значительное количество новых экспериментальных данных. В частности, было впервые показано, что взаимодействие 2,3-нафталиндиола с циклогексаном в присутствии трихлорида алюминия в зависимости от условий его проведения может с хорошими выходами приводить как к 5,6,7,8-тетрагидро-2,3-нафталиндиолу, так и изомерному 5,6,7,8-тетрагидро-1,2-нафталиндиолу. Предложены вероятные механизмы ионного гидрирования 2,3-нафталиндиола циклогексаном в положения 5,6,7,8 и последующей изомеризации полученного продукта в соответствующий 1,2-нафталиндиол через внутримолекулярное электрофильное трансалкилирование.

Установлено также, что с бензолом взаимодействие 2,3-нафталиндиола под действием галогенидов алюминия стартует аналогичным образом, однако названные выше тетрагидрозамещенные производные образуются в минорных количествах, а основным интермедиатом является, очевидно, 5,7-дигидро-6,8-дифенил-2,3-нафталиндиол, который в условиях реакции подвергается перегруппировкам,

приводящим к 4-((3-фенил-1*H*-инден-1-ил)метил)бензол-1,2-диола и далее к 5,10-метано-5-фенилдибензо[а,d]циклогептан-2,3-диола. Вместе с тем, 1,8-нафталиндиол в условиях суперэлектрофильной активации гладко реагирует и с циклогексаном и с бензолом с образованием соответственно 8-гидрокси- и 8-гидрокси-4-фенил-1-тетралонов.

Найден способ селективного восстановления 1-, 2-нафтолов и 2,3-нафталиндиола в соответствующие 5,6,7,8-тетрагидропроизводные, основанный на использовании легко снимаемой защитной тетрафторпиридильной группы.

Показано, что 1-нитронафталин в условиях суперэлектрофильной активации гладко восстанавливается циклогексаном до 5,6,7,8-тетрагидронафталин-1амина, а в реакциях с бензолом образует 2,4,4-трифенилзамещенный оксим, который в результате термодинамически контролируемого электрофильного трансалкилирования перегруппировывается в 5-фенил-5*H*-5,10-метано-дибензо[а,d][7]аннулен-11 (10*H*)-он оксим.

Несомненным украшением работы является раздел, посвященный изучению поведения бинола в суперкислых средах. В рамках данных изысканий с привлечением комплекса синтетических, физико-химических и расчетных методов обоснован новый взгляд на механизм кислотно-катализируемой атропоизомеризации бинола. Впервые обнаружено, что в сильных протонных кислотах связь C1–C1' в структуре бинола подвержена гомолитическому расщеплению. Выявлены, изучены и логично объяснены также резкие различия в реакционной способности изомерных 6,6'- и 7,7'-дигидроксибинолов в отношении бензола и циклогексана в присутствии тригалогенидов алюминия.

В целом, содержание главы 2 свидетельствует о высокой квалификации соискателя как химика-органика, надежном владении им теоретическими знаниями и практическими умениями в области органической химии и физико-химических методов анализа. Диссертационная работа Ч. Чжу отличается комплексным подходом к решению поставленных задач и убедительно демонстрирует преимущества интеграции химиков-синтетиков со специалистами из смежных областей. Именно при сочетании тонкой синтетической работы с одной стороны и профессионального использования методов двумерной ЯМР спектроскопии, ЭПР и DFT расчетов для установления строения интермедиатов и продуктов реакций с другой, были полу-

чены наиболее интересные и значимые результаты обсуждаемой работы. Следует отметить, что вклад соавторов публикаций и личный вклад соискателя в решение задач диссертационного исследования четко обозначены как в тексте самой диссертации (с. 7), так и в автореферате (с. 5).

В главе 3 (экспериментальная часть) представлено описание синтезов, физико-химических и спектральных характеристик полученных соединений и ионов.

Итоговые выводы диссертации соответствуют поставленной цели и задачам исследования, адекватно отражают основное содержание работы и полученные результаты.

Автореферат диссертации полно и верно отражает её содержание.

Работа прошла достаточную апробацию: материалы работы опубликованы в 9 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах.

Тексты диссертации и автореферата изложены в строгом научном стиле. Обе рукописи тщательно отредактированы и аккуратно оформлены, практически не содержат опечаток и неточностей, однако при их внимательном прочтении обнаруживаются единичные огрехи, в частности:

1. На с. 7 диссертации, равно как и на с. 5 автореферата, указано, что диссертация изложена «на 104 страницах» (орфография автора сохранена) и не упоминается о наличии в ней приложений, в действительности представленная диссертационная работа содержит 106 страниц и включает одно приложение.
2. На тех же страницах диссертации и автореферата указано, что диссертация включает в себя 5 диаграмм, на самом деле их 6 (на страницах 20, 25, 27, 29, 30 и 35).
3. Как в диссертации, так и в автореферате часть схем имеет номер и название, часть – только номер, у схем на с. 11 и с. 15 автореферата – нет ни номера, ни названия.
4. В нескольких случаях имеют место неточности в нумерации соединений. Так, в таблице 6 (с. 71) структура **94в** ошибочно обозначена **9в**, на с. 82 соединение **43** обозначено как **18**; в автореферате в таблице 2 (с. 12) структура **20** обозначена **29**.
5. В синтезах соединений **26** (с. 80), **27** (с. 80) и **43** (с. 82) граммы обозначены буквой *g*, в то время как в прочих случаях – буквой *г*.

6. На с. 80 не указана температура плавления полученного образца пирокатехина.
7. В выводе 3 (с. 91 диссертации и с. 23 автореферата) записано «C1,C1'-дипротонирование» вместо «C1,C1'-дипротонирование».

По тексту диссертации и автореферата имеются и замечания по существу:

1. На с. 5 указано, что в работе «предложены новые, легко реализуемые и масштабируемые методы синтеза 5,6,7,8-тетрагидропроизводных 1- и 2-нафтолов, 1,2- и 2,3-нафталиндиоолов, 1-аминонафталина». Между тем, как это следует из экспериментальной части, названные соединения были получены соискателем только в малых количествах (0,78 г нафталиндиола **25** и менее чем по 200 мг прочих соединений) и выделены с использованием колоночной хроматографии. Никаких данных о попытках получения больших количеств указанных производных в диссертации не производится. В этой связи утверждение о легкой масштабируемости предложенных методов синтеза названных производных носит явно декларативный характер.
2. При выполнении диссертационного исследования широко применялся метод ЯМР (как для установления структуры полученных соединений и их интермедиатов, так и для определения состава полученных смесей и выходов продуктов). Согласно с. 7 запись рутинных спектров ЯМР ^1H и ^{13}C была выполнена лично соискателем, как и анализ спектральных данных и структурная идентификация большинства продуктов. Вызывает удивление, почему при этом при обсуждении результатов собственных исследований автор не обсуждает ни одного самостоятельно полученного и расшифрованного спектра, а ограничивается лишь упоминанием единичных сигналов соединений **46** (с. 42), **69** (с. 61), **76**, **77** (с. 64) и **90**, **91** (с. 69).
3. При обсуждении поведения бинола в кислотной системе $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SO}_2\text{ClF}-\text{CD}_2\text{Cl}_2$, на основании данных табл. 4 (с. 43) соискатель полагает, что «первоначально образуется О-монопротонированная форма **47**, которая переходит в C1-монопротонированную форму **45**». Вместе с тем, из данных, представленных в таблице 4, следует, что уже в начальный момент времени в смеси содержалось 48,2 % катиона **45** и 28,0 % катиона **47**, последующее изменение концентраций **45** и **47** происходит довольно медленно. Так, концентрация **47** снижается на ~4% за 0,2 часа и далее ещё на ~13 % за последующие 1,5 часа. В

этой связи вызывает сомнение, что значительное первоначальное количество катиона **45** образуется из бинола через **47**. Почему автор не допускает возможности параллельного протекания процессов бинол→**45** и бинол→**47**→**45**?

4. На с. 51 читаем: «*Органическая часть содержала главным образом исходный бинол и 2-нафтол в мольном отношении ~1:1 (суммарный выход >85 %, данные ЯМР ¹H) (схема 38)*». С учетом формальной стехиометрии превращения бинола в 2-нафтол, равные молярные количества бинола и 2-нафтола свидетельствуют о превращении 1/3 бинола, однако на схеме 38 указаны конверсия 67% и выход нафтола 42 %. Снять вопросы относительно этих разночтений при прочтении диссертации не удастся, виду отсутствия описания данного превращения в экспериментальной части.
5. На с. 52 утверждается, что при расщеплении бинола образуются дикатионы **58** и **59**, однако никаких данных, подтверждающих строение этих ионов, в диссертации не приводится.
6. На с. 57-58 указано, что при термоллизе бинола и его диэфира **54** образуется динафтофуран **56**, однако ничего не сказано о методе идентификации этого продукта.
7. В диссертации (с. 6) и в автореферате (с. 5) указано, что результаты диссертационного исследования были представлены на двух научных конференциях, причем на одной из них в трех докладах. Однако материалы данных конференций в списке публикаций соискателя по теме диссертации не представлены ни в диссертации, ни в автореферате.

Вышеперечисленные замечания не умаляют достоинств представленной Ч. Чжу диссертационной работы, являющейся по существу целостным логически завершенным научным исследованием, в рамках которого решена задача развития метода суперэлектрофильной активации в отношении замещённых нафталинов. По актуальности, объему и качеству проведенных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Чжу Чжунвэя, безусловно, соответствует требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842.

