

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет имени С. М. Кирова»

К.Т.Н., доцент В.М.Гедьо

«03» сентября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Чжу Чжунвэя на тему «СУПЕРЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ
НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЛИНОВ В
РЕАКЦИЯХ С БЕНЗОЛОМ И ЦИКЛОГЕКСАНОМ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Суперэлектрофильная активация, заключающаяся в генерировании высоко реакционноспособных ди- или три-заряженных катионных частиц в результате протонирования в суперкислотах Бренстеда или координационного взаимодействия с кислотами Льюиса молекул веществ, представляет собой мощный инструмент современной синтетической органической химии. На основе данного подхода разработаны способы синтеза различных соединений – карбо- и гетероциклов, всевозможных функционально замещенных производных и т.д.

Актуальность данного диссертационного исследования обусловлена важностью развитием методов органического синтеза на основе суперэлектрофильной активации. В диссертационной работе в качестве главных объектов исследования были выбраны дигидроксинафталины (замещенные динафтолы). Диссертация посвящена изучению превращений таких нафтолов под действием суперкислот Бренстеда ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, FSO_3H и их смесей с SbF_5) или сильных кислот Льюиса (AlX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в присутствии бензола или циклогексана.

В *литературном обзоре* подробно рассмотрены вопросы, посвящённые общему рассмотрению концепции суперэлектрофильной активации, а также всесторонне освещены реакции замещенных нафталинов, нитроаренов, хинолинов и изохинолинов в суперкислотах Бренстеда и Льюиса, обсуждены катионные интермедиаты и механизмы реакций. На основе анализа литературных данных сделан обоснованный вывод о необходимости дальнейшего развития методов органического синтеза на базе суперэлектрофильной активации производных нафталина в его реакциях с бензолом (процессы гидрофенилирования) и циклогексаном (ионное

гидрирование). Этот отправной пункт и послужил основой для диссертации Чжу Чжунвэя.

В результате проведенной работы Чжу Чжунвэем были достигнуты следующие научные результаты. Осуществлено селективное ионное гидрирование одного из ароматических колец 2,3-нафталиндиола, 1,8-нафталиндиола, некоторых дигидроксизамещенных биолов, 1-нитро- и 1-аминонафталинов, а также тетрафторпиридиловых эфиров ряда нафтолов путем их взаимодействия с циклогексаном под действием AlX_3 ($X = Cl, Br$).

Выполнен синтез карбобициклических производных по реакции 2,3-нафталиндиола и 1-нитронафталина с бензолом в условиях суперэлектрофильной активации.

Подробнейшим образом исследованы процессы протонирования биолоа в различных кислотных системах. Генерированы соответствующе моно- и дипротонированные формы биолоа, которые всесторонне охарактеризованы методом ЯМР. С помощью ЯМР и квантово-химических расчетов детально исследован механизм изомеризации биолоа и его производных в кислотах.

К несомненным достоинствам диссертации следует отнести широкое использование методов ЯМР для изучения катионных интермедиатов реакций. Это позволило автору предложить надежные механизмы многостадийных и сложных катионных превращений нафтолов в условиях суперэлектрофильной активации.

Все синтезированные вещества выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических спектральных методов, что подробно представлено в экспериментальной части диссертации.

Суммируя все вышеизложенное можно сделать следующее заключение.

Научная новизна диссертации заключается в систематическом исследовании закономерностей и границ применимости реакций замещенных нафтолов с бензолом и циклогексаном под действием суперкислот Бренстеда или Льюиса. Впервые генерированы и исследованы методами ЯМР и квантовой химии моно- и дипротонированные формы нафтолов. Предложены обоснованные механизмы катионных превращений нафтолов в условиях суперэлектрофильной активации.

Практическая значимость работы состоит в разработке новых методов синтеза 5,6,7,8-тетрагидропроизводных 1- и 2-нафтолов, 1,2-, 2,3-нафталиндиола, 8-гидрокси-1-тетралона, 7,7'-дитетралона и др. веществ. Полученные соединения могут представлять значительный интерес для получения хиральных лигандов, хелатных комплексов, а также как объекты для медицинской химии.

Цели и задачи поставленные в диссертации полностью реализованы.

Достоверность результатов диссертации и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием современных химических теоретических представлений и экспериментальных подходов при интерпретации результатов, включая широкое и квалифицированное применение инструментальных физико-химических методов анализа и данных квантово-химических расчетов.

Работа прошла серьезную *апробацию*, ее результаты доложены на 2 конференциях и представлены в 9 публикациях, включая статьи в таких высоко рейтинговых журналах с большим значением импакт-фактора как *Organic Letters*, *Journal of Organic Chemistry* и *Organic and Biomolecular Chemistry*.

По диссертации можно сделать следующие *основные замечания*.

1. Автор диссертации ограничился изучением реакций производных нафтолов только с бензолом. Вовлечение и других аренов в исследуемые превращения позволило бы существенно расширить синтетический потенциал данного метода.

2. Объясняя расщепление бинола в TfOH, автор работы предлагает механизм, приводящий к образованию катион-радикала 2-нафтола **60** (стр. 52-54). При изучении данной реакции зафиксирован спектр ЭПР, интерпретируемый автором как спектр катион-радикала 2-нафтола. Однако, сигнал в спектре ЭПР представляет собой синглет, тогда как для соответствующего ЭПР спектра катион-радикала 2-нафтола можно ожидать сложного спектра со сверхтонким расщеплением сигнала электрона от нескольких протонов нафтольной системы. Идею об образовании такой частицы можно было бы проверить с помощью регистрации спектра ЭПР независимо генерированного катион-радикала 2-нафтола путем его одноэлектронного окисления по известным литературным методикам, например, диоксидом свинца в хлористом метиле (или с добавкой трифторуксусной кислоты).

3. В литературном обзоре в разделе посвященном реакциям нитростиролов (стр. 21-23) не рассмотрены превращения этих веществ в такой сильной кислотной системе, как полифосфорная кислота. Данное направление активно и плодотворно разрабатывается в научной группе профессора А.В. Аксенова в Северо-Кавказском федеральном университете (г. Ставрополь). Было бы полезно провести более широкое сравнение превращений нитростиролов в различных кислотных системах. В диссертации автор ограничился рассмотрением реакций нитростиролов только под действием TfOH и $AlCl_3$.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют основных достоинств диссертационной работы. Автором выполнено актуальное, важное и объемное научное исследование в области электрофильной активации органических соединений.

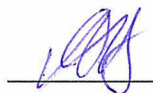
С результатами работы *следует ознакомить* основные научные центры, занимающиеся вопросами органического синтеза: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

В работе содержится *решение задачи*, существенной для органической химии, а именно разработаны методы синтеза разнообразных карбоциклических органических соединений на основе превращений замещенных нафтолов в условиях суперэлектрофильной активации.

Ведущая организация считает, что диссертационная работа Чжу Чжунвэя по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Чжу Чжунвэй заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры химии института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета 23 мая 2019 г., протокол № 9.

Директор института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности, заведующий кафедрой химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова» (СПбГЛТУ), заведующий кафедрой химии, профессор (ВАК РФ), доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

 Васильев Александр Викторович

Контактная информация:

ФИО: Васильев Александр Викторович

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5

Телефон: +7(812) 6709352; +79052545309

e-mail: aleksvasil@mail.ru

