

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Чжу Чжунвэй

«Суперэлектрофильная активация некоторых функционально замещенных нафталинов в реакциях с бензолом и циклогексаном», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность избранной темы. Конденсированные полициклические ароматические углеводороды и их производные - обширный класс органических соединений с разнообразным спектром практически полезных свойств. До недавнего времени они представляли интерес, преимущественно, как органические красители, пигменты, люминофоры и биоактивные молекулы. Дальнейшая эволюция химии этих соединений позволила выявить среди представителей этого класса веществ объекты с новыми уникальными свойствами. В частности, в последние годы основное усилие химиков всего мира сфокусировано на создании новейших полупроводниковых материалов для электроники на основе конденсированных полициклических ароматических углеводородов. Среди них следует упомянуть производные нафталина, пирена, хризена, антрацена, фенантрена, перилена, тетрацена, коронана. Примерами практического использования таких материалов являются уже созданные или разрабатываемые органические транзисторы, светоизлучающие устройства и солнечные батареи. Достиженные успехи в этой области стимулируют дальнейший прогресс химии этих углеводородов. Диссертационное исследование Чжу Чжунвэй напрямую направлено на развитие фундаментальных основ химии конденсированных полициклических ароматических углеводородов и такого его интересного направления как реакции в условиях суперэлектрофильной активации. Ключевым достижением диссертации является представленные в ней нетривиальные методы региоселективного (по одному из бензольных колец) гидрирования (восстановления, деароматизации) некоторых функционально замещенных нафталинов бензолом и циклогексаном в условиях суперэлектрофильной активации кислотами Льюиса в производные тетрагидронафталина. Следует отметить, что неполное гидрирование конденсированных полициклических ароматических углеводородов является этапом одного из основных путей синтеза их производных, конструирование которых иными методами недостижимо. В его основе лежат каталитическое гидрирование углеводорода водородом, достигаемое кардинальное изменение химических свойств полученной при этом полициклической системы, последующее введение в ее остов функционального заместителя и завершающая ароматизация. Например, рассматриваемая методология позволяет получить производные пирена с таким положением функциональных групп в пиреновом ядре, которое не удастся достичь путем прямых реакций углеводорода с различными реагентами. В своей работе Чжу Чжунвэй развил оригинальный и удобный метод частичной деароматизации нафталинового ядра без применения традиционных методов гидрирования (восстановления), приводящий к формированию бензциклогексанового углеродного скелета. На мой взгляд, полученные диссертантом результаты не только обогащают перечень реакций в условиях суперэлектрофильной активации и химию нафталина, но и могут послужить основой для синтеза гидрированных полициклических структур более сложного строения с целью их функционализации и ароматизации в труднодоступные конденсированные ароматические молекулы различного строения и назначения. В этой связи, нет никакого сомнения, что тема представленной Чжу Чжунвэй работы является актуальной.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа написана в соответствии с общепринятыми правилами оформления кандидатских диссертаций по органической химии. Она состоит из оглавления, введения, литературного обзора, главы обсуждения результатов исследования, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения с некоторыми структурами, обсуждаемыми в тексте диссертации. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 57 схем, 9 рисунков, 6 диаграмм и 7 таблиц. Список литературы представлен 146 источниками, включая опубликованные работы автора по теме диссертации.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования и ее степень разработанности, сформулированы цели и задачи, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы, перечислены методология и методы исследования. Кроме того, в нем приведены положения, выносимые на защиту, даны информация об апробации работы на международных и российских конференциях и количестве опубликованных материалов по теме исследования. Также во введении

имеется информация о структуре и объеме диссертации, приводятся личный вклад соискателя в работу и благодарности коллегам, принимавшим участие в исследовании.

В литературном обзоре под названием "Суперэлектрофильная активация нафталиновой ароматической системы" раскрывается смысл суперэлектрофильной активации, описываются кислоты и кислотные системы, применяемые для данной активации. В разделе рассматриваются поведение и химические превращения нафталина, (полиалкил)нафталинов, нафтолов, изомерных нафталиндиолов, 5-амино-1-нафтола, нитроаренов, изомерных гидросихинолинов и гидроксиизохинолинов, хинолина, изохинолина в реакциях с бензолом и его производными, а также с циклогексаном и его дейтерированным аналогом в условиях суперэлектрофильной активации в присутствии различных кислот и кислотных систем. Обзор изложен на 25 страницах машинописного текста, содержит 23 схемы, 5 диаграмм, 2 таблицы и включает 87 отечественных и зарубежных литературных источников.

Глава "Обсуждение результатов" включает 5 самостоятельных разделов. Ее основное содержание посвящено исследованию реакций функционально замещенных нафталинов с бензолом и циклогексаном в условиях суперэлектрофильной активации галогенидами алюминия.

В разделе 2.1. данной главы отражены результаты изучения реакций 2,3-нафталиндиола с циклогексаном и бензолом в присутствии хлорида и бромиды алюминия. Продемонстрирована возможность гидрирования (восстановления) 2,3-нафталиндиола циклогексаном и бензолом по незамещенному бензольному кольцу, открывающая путь к формированию тетрагидронафталинового углеродного остова.

Раздел 2.2. посвящен исследованию взаимодействия 1,8-нафталиндиола с бензолом и циклогексаном в присутствии хлорида и бромиды алюминия, результатом которого является открытие возможности трансформации нафталинового ядра исходного диола с построением бензциклогексанового углеродного скелета.

В разделе 2.3. представлены результаты изучения реакций 1,1'-би-2-нафтола (бинола) в условиях суперэлектрофильной активации. Эта часть работы состоит из двух подразделов. В подразделе 2.3.1. изложены результаты исследования поведения бинола и его диметилового эфира под действием серной кислоты, дейтеросульфокислоты, трифторуксусной кислоты, фторсульфоновой кислоты, трифторметансульфокислоты, сульфурил фторид-хлорида, пятифтористой сурьмы и их смесей. В его основе лежит практическое и теоретически-расчетное изучение проблемы рацемизации бинола и исследование термолита бинола и его диметилового эфира. Подраздел 2.3.2. отражает результаты изучения взаимодействия бинола, 1,1'-би-2,6- и 1,1'-би-2,7-нафталиндиолов с бензолом и циклогексаном в присутствии хлорида и бромиды алюминия. Продемонстрированы невозможность протекания реакции бинола с бензолом с образованием ожидаемых, как для нафталин-2,3-диола, продуктов гидрирования (восстановления) и, напротив, возможность его реакции с циклогексаном с выходом на интересную и труднодоступную конденсированную пентациклическую 2,3,3а,4,5,6,8,9-октагидроперилен-1(7H)-оновую систему. 1,1'-Би-2,6-нафталиндиол в реакциях с бензолом и циклогексаном не дает ожидаемые продукты гидрирования, в противоположность ему - 1,1'-би-2,7-нафталиндиол в реакциях с бензолом и циклогексаном, подобно нафталин-2,3-диолу, открывает путь к построению бензциклогексанового углеродного скелета с участием обоих нафталиновых ядер.

Раздел 2.4. посвящен изучению реакций тетрафторпиридиловых эфиров 1- и 2-нафтолов, моно- и ди(тетрафторпиридиловых)эфиров 2,3-нафталиндиола с циклогексаном в присутствии хлорида алюминия. Продемонстрирована возможность гидрирования (восстановления) всех субстратов по незамещенному бензольному кольцу с формированием бензциклогексанового углеродного скелета.

В разделе 2.5. освещены результаты исследования реакций 1-нитронафталина и 1-нафтиламина с бензолом и циклогексаном в присутствии хлорида алюминия. Продемонстрирована возможность трансформации нафталинового остова в бензциклогексановый в обоих субстратах: с деароматизацией замещенного бензольного кольца в реакции 1-нитронафталина с бензолом и деароматизацией незамещенного бензольного кольца в реакции 1-нитронафталина и 1-нафтиламина с циклогексаном.

Глава "Обсуждение результатов" изложена на 43 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы, 34 схемы, 9 рисунков 1 диаграмму.

В экспериментальной части диссертации приводятся методики синтеза известных и новых соединений, физико-химические доказательства их строения, а также результаты изучения поведения бинола и его диметилового эфира в кислотах и суперкислотах. Она написана на 15 страницах машинописного текста.

Выводы диссертации емко отражают основные результаты проделанной работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Чжу Чжунвэй, не вызывает сомнения. При планировании работы автор провел детальный литературный анализ, доказывающий актуальность выбранной темы. В ходе исследования он достиг важных ожидаемых практических результатов. Автору удалось развить новые оригинальные методы гидрирования (восстановления) некоторых функционально замещенных нафталинов бензолом и циклогексаном в присутствии галогенидов алюминия в условиях суперэлектрофильной активации с формированием бензциклогексанового углеродного остова и выходом на производные тетрагидронафталина. В ходе работы проделано большое количество экспериментов, осуществлена их всесторонняя интерпретация и сопоставление с имеющимися литературными источниками. Для этого были использованы современные синтетические, физико-химические и расчетные химические методы.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Достоверность результатов диссертации обеспечена использованием в ходе ее выполнения современных подходов и методов органического синтеза и современных физико-химических методов, применительно как к определению состава веществ, так и к изучению их химических превращений. В своей работе Чжу Чжунвэй использовал ЯМР ^1H -, ^{13}C - и ^{19}F -спектроскопию, включая двумерную спектроскопию (COSY, NOESY, HSQC, HMBC), ЭПР-спектроскопию, хромато-масс спектрометрию и масс спектрометрию высокого разрешения, ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ, методы определения энантиомерного состава. Качество расчетных результатов обеспечено использованием таких теоретических методов как DFT, CASSCF, MRMP//CASSCF.

Оценивая новизну исследования следует отметить его следующие основные результаты:

-Впервые установлено, что 2,3-нафталиндиол реагирует с бензолом и циклогексаном в присутствии галогенидов алюминия по незамещенной бензольной части молекулы с образованием производных 5,6,7,8-тетрагидронафталина – 5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диола и 5,10-метано-5-фенилдибензо[а,д]циклогептан-2,3-диола, соответственно. Результат согласуется с ключевой ролью в обеих реакциях O,C5-дипротонированных форм исходного соединения. Реакции сопровождаются перегруппировками, обусловленными возможностью трансалкилирования в 5,6,7,8-тетрагидронафталин-2,3-диолах.

-Впервые продемонстрировано, что 1,8-нафталиндиол селективно реагирует с бензолом и циклогексаном в присутствии галогенидов алюминия подобно нафтолам с образованием 8-гидрокси-4-фенил-1-тетралона и 8-гидрокси-1-тетралона, соответственно.

-Впервые показано, что в результате взаимодействия 1,1'-би-2-нафтола (бинола) с протонными суперкислотами при низких температурах ($-100\div 40^\circ\text{C}$) происходит генерирование ряда моно- и дипротонированных форм предшествующего диола. Установлено, что C1,C1'-дипротонирование бинола в суперкислотах или C1'-протонирование таутомерной кето-формы бинола в менее кислых средах приводит к его атропоизомеризации (рацемизации). Найдено, что C1,C1'-дипротонированная форма бинола легко расщепляется по связи C1-C1' при температуре выше 0°C , давая пару катион-радикалов, чему способствует внутримолекулярное электростатическое отталкивание в дикатионе. Обнаружено, что бинол, в отличие от 2-нафтола, не образует устойчивые комплексы таутомерных кето-форм с галогенидами алюминия. По этой причине в биноле и его производных активации подвергаются лишь кольца, не связанные связью C1-C1'. Найдено, что реакции 7,7'-дигидроксибинола с бензолом и циклогексаном в присутствии галогенидов алюминия протекают с образованием исключительно соответствующих 7,7'-дитетралоновых производных.

-Впервые показано, что модификация нафтолов в соответствующие тетрафторпиридиловые эфиры изменяет направление их реакций с циклогексаном в присутствии хлорида алюминия и приводит к образованию соответствующих эфиров 5,6,7,8-тетрагидронафтолов.

-Впервые обнаружено, что в результате суперэлектрофильной активации хлоридом алюминия 1-нитронафталин селективно реагирует с бензолом с образованием фенолсодержащих оксимов - 2,4,4-трифенил-3,4-дигидронафталин-1(2H)-он оксима и 5-фенил-5H-5,10-метаноидибензо[а,д][7]аннулен-11(10H)-он оксима, а его восстановление циклогексаном в присут-

ствии этого галогенида алюминия дает 5,6,7,8-тетрагидро-1-нафтиламин. Этот ариламин образуется также при взаимодействии 1-нафтиламина с циклогексаном в подобных условиях.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов. Практическая и научная значимость полученных Чжу Чжунвэй результатов заключается в том, что им впервые изучены реакции некоторых гидроксид-, амино- и нитрозамещенных нафталинов и бинафталинов с бензолом и циклогексаном в условиях суперэлектрофильной активации в присутствии хлорида и бромида алюминия. Исследовано поведение 1,1'-би-2-нафтола (бинола) и его производных в кислотах и суперкислотах. Впервые генерированы “долгоживущие” моно- и дипротонированные формы бинола. Изучены их строение, конформационная устойчивость и реакционная способность при помощи ряда физико-химических методов и теоретических расчетов. Обоснован механизм кислотно-катализируемой атропоизомеризации бинола. Открыта ранее неизвестная реакция расщепления бинола по связи C1-C1' в сильных протонных кислотах и обоснован ее механизм, включающий стадию гомолитического разрыва этой связи в C1,C1'-дипротонированной форме исходного соединения. Исследованные реакции открывают путь к построению бензциклогексанового углеродного остова и синтезу производных тетралина и битетралина с хорошими выходами - полупродуктов для медицинской химии, компонентов комплексных соединений и катализаторов.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Разработанная Чжу Чжунвэй методология трансформации нафталиновой ароматической системы в тетралиновую может быть развита в ряду более сложных конденсированных полициклических ароматических углеводородов – антрацена, пирена, перилена и других представителей. Это может открыть путь к дизайну новых труднодоступных ароматических молекул - потенциальных полупроводниковых материалов для электронной промышленности.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности. Диссертационная работа Чжу Чжунвэй выполнена на кафедре органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Новосибирский национальный исследовательский государственный университет” под руководством доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук” Колтунова Константина Юрьевича. Это высококвалифицированное, цельное и завершенное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, объем которого соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по органической химии. Оно вносит заметный вклад в химию конденсированных полициклических ароматических систем. И хотя в работе представлено небольшое количество новых синтезированных автором соединений, очень важно отметить, что в совокупности в диссертации изложен огромный массив экспериментальных и теоретических результатов. По теме диссертации опубликовано 9 статей в высокорейтинговых рецензируемых отечественных и зарубежных химических журналах и материалы докладов на одной международной и одной российской конференции. Следует подчеркнуть, что количество опубликованных по теме диссертации статей существенно превышает необходимый для ее защиты минимум. Опубликованные материалы раскрывают и передают основное содержание диссертации. Автореферат в целом отражает суть и выводы проделанной работы.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации. Диссертация написана в классическом стиле, ее содержание изложено ясно, на грамотном и благозвучном русском языке. Следует отметить полноту и аналитический характер литературного обзора. При изложении материала использована сквозная нумерация части соединений и структур, правильность названий которых не вызывает сомнений. Работа выполнена и оформлена хорошо, содержит незначительное количество погрешностей, а уровень обсуждения и качество полученных результатов не оставляют возможности для выявления каких-либо серьезных недостатков. Все это свидетельствует о высокой научной квалификации Чжу Чжунвэй. Вместе с тем считаю целесообразным высказать следующие замечания:

1. Во введении диссертационной работы, на мой взгляд, не достаточно глубоко раскрыта практическая значимость нафталинов и конденсированных полициклических ароматических углеводородов в целом для науки и техники и, как следствие - не очень ярко выражена актуальность выбранной темы.

2. В главе “Обсуждение результатов” автор должен был везде привести полные номенклатурные названия синтезированных соединений как в главе “Экспериментальная часть”.
3. На мой взгляд, глава “Экспериментальная часть” могла выглядеть лучше, если бы подразделы этой части диссертации имели конкретные химические названия.
4. В диссертации отсутствует информация о том, как и на каком приборе регистрировались ИК-спектры.
5. Во введении диссертации имеется фраза об использовании в ходе работы элементного анализа. Однако, в главе “Экспериментальная часть” данные элементных анализов отсутствуют. Нет на этот счет информации и в других частях работы. Таким образом, совсем не ясно, для каких целей автор применял элементный анализ.

Разумеется, эти замечания ни в коей мере не снижают ценности и значимости выполненной работы и благоприятного впечатления о ней.

Заключение

Таким образом, диссертация Чжу Чжунвэй, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи – изучение химических реакций некоторых функционально замещенных нафталинов с бензолом и циклогексаном в условиях суперэлектрофильной активации, имеющей существенное значение для органической химии, что соответствует требованиям “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в совокупности с изменениями в постановлении Правительства Российской Федерации от 28 сентября 2018 года №1152), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент, научный сотрудник,
кандидат химических наук
Лаборатории механизмов реакций
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки “Институт химической
кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения
Российской академии наук”

e-mail: barabanov@kinetics.nsc.ru
рабочий телефон: +7(383) 333-13-78

7 июня 2019 г

Барабанов Игорь Иванович

Ученый секретарь Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки “Институт химической
кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения
Российской академии наук”,
доктор физико - математических наук



Какуткина Наталья Александровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук”, г. Новосибирск, 630090, ул. Институтская, д. 3.