

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ИНЭОС РАН

  
/А. А. Трифонов/  
“ 20 “ ноября 2018 года

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Чепцова Дмитрия Андреевича на тему: "Синтез и фотохимические превращения 3- (дигидрогетарил)кумаринов", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа Чепцова Дмитрия Андреевича продолжает исследования фотогенерации кислотности производных пиразолина, которые проводятся под руководством профессора Травень В. Ф. Известно, что арил(гетарил)пиразолины являются эффективными фотогенераторами кислоты, которые обеспечивают необратимую фотохимическую активацию флуоресценции красителей группы родамина. Разработка систем, в которых фотоактивация приводит к синтезу новых соединений, фотохромным переходам, появлению люминесценции, фотопроводимости, является **актуальным направлением** исследований для современных оптических технологий.

В диссертационной работе Чепцова Д. А. исследуются процессы фотоиндуцированной кислотности пиразолиновых производных кумарина в составе кумаринового и пиразолиновых фрагментов которых варьируются заместители, а также гидрированной формы красителя Кумарин 6 и его N-ацилированных производных.



Основными направлениями исследований являлись синтез и изучение фотохимии фотоактивных соединений кумаринового ряда.

Одним из синтетических направлений диссертационной работы явилось проведение реакции гетероциклизации 3-циннамоилкумаринов с образованием 3-(3-пиразолинил)кумаринов. В реакции использовался замещенный фенилгидразин, в котором в качестве заместителей были выбраны различные донорные и акцепторные группы. Также заместители варьировались в фенильном заместителе циннамоильного фрагмента 3-циннамоилкумаринов. В результате было синтезировано более десятка новых производных 3-(3-пиразолинил)кумаринов с различным сочетанием донорных и акцепторных групп. По аналогичной реакции были синтезированы 3-(3-пиразолинил)кумарины, имеющие диметиламино- или диалкиламино-группы в бензольном ядре кумаринового фрагмента.

Еще один тип соединений, которые были получены в ходе выполнения диссертационной работы, являлись производные дигидроформы красителя Кумарина 6, содержащего в качестве заместителя легко окисляющийся фрагмент 2,3-дигидро-1,3-бензотиазола. Легкость окисления данного фрагмента затрудняет его получение в чистом виде, что потребовало отыскания подходящих условий как для проведения реакции, так и для очистки целевого продукта.

Следует отметить, что синтетические процедуры в диссертационной работе хорошо отработаны и это позволило получать целевые продукты во многих случаях с высокими выходами. Все полученные соединения надежно охарактеризованы набором физико-химических методов исследования. Кроме структурных исследований в диссертации представлены также оптические характеристики кумариновых производных.

Фотогенерация кислотности была изучена подробно, включая рассмотрение влияния заместителей в молекуле, природы растворителя и кислорода воздуха. Никаких неожиданностей это изучение не выявило. Очевидно, что полярность растворителя

оказывает заметное влияние на фотогенерацию кислотности в отличие от факта присутствия кислорода, а также потенциалы ионизации, как и должно быть, коррелируют со способностью соединения к фотодегидрированию.

Обнаружено, что производные 3-(3-пиразолинил)кумарина с диалкиламинами в качестве заместителей проявляют лучшие характеристики фотодегидрирования. Наблюдаемое явление автор связывает с возможностью перехода соединений в бетаиновую форму, которая особенно стабильна в полярных растворителях.

Фотохимическое поведение дигидроформы Кумарина 6 является более сложным и включает не только фотодегидрирование до Кумарина 6, но и фотодеградацию. Продукты фотоокисления и фотодеградации были установлены с использованием хроматографических методов, масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, Чепцовым Дмитрием Андреевичем выполнено интересное и разнообразное по содержанию исследование по получению и исследованию фотохимического поведения новых производных кумарина. Работа выполнена на современном уровне, использованные различные физико-химические методы применены уместно и хорошо дополняют друг друга. Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений. **Новизной проведенных исследований** является то, что в диссертационной работе предложены синтезы и проведено изучение производных кумаринов, которые до настоящего времени в литературе представлены не были.

**Литературный обзор** отвечает теме диссертации и посвящен описанию реакций фотоиндуцированной генерации кислотности в ряду производных пиразолинов, фотодегидрирования пятичленных гетероциклических и шестичленных соединений, реакции дегидрирования 1,3-бензотиазолов.

У ведущей организации нет принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако при прочтении диссертации возникает ряд замечаний.

1. Поскольку изучение фотогенерации кислоты в ряду производных пиразолинила в лаборатории, где выполнялась диссертационная работа, проводились и ранее, было бы полезно в выводах или обсуждении результатов отметить, что нового по сравнению с ранее известными фактами обнаружено в исследовании.
2. Диалкиламинопроизводные пиразолинилкумаринов демонстрируют высокие квантовые выходы флуоресценции. Очевидно, что два фотоиндуцированных процесса - флуоресценция и дегидрирование должны конкурировать за фотон, который поглощается одной молекулой. Не значит ли, что фотодегидрирование в данных производных менее эффективно, чем в соединениях с худшими флуоресцентными характеристиками.
3. На стр. 70 диссертационной работы представлены неполярная и полярная формы диалкиламинопроизводного пиразолинилкумарина. Полярная форма представляет собой внутреннюю соль и названа пуш-пульной. Это не верно, поскольку такие соли имеют общепринятое название – бетаины. Пуш-пульными называют высокополярные молекулы, которые, однако, не имеют структуру внутренней соли.
4. Из главы про двухфотонное поглощение не ясно, происходит ли при двухфотонном поглощении фотогенерация кислоты и как этот процесс отличается от процесса при однофотонном поглощении.
5. Вывод о перспективности соединений в биохимических исследованиях не обоснован, поскольку никаких предварительных результатов пока не получено.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что на основе дигидроформы Кумарина 6 были получены полимерные материалы, перспективные для оптической записи информации.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на российских и международных конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 5 опубликованных статьях.



С результатами работы следует ознакомить ученых, работающих с органическими гетероциклическими соединениями в МГУ, ЦФ РАН, Казанском Университете, ИОХ им. Н. Д. Зелинского, ИНЭОС РАН, Санкт-Петербургском Университете.

Тема, содержание и результаты диссертационной работы «Синтез и фотохимические превращения 3-(дигидрогетарил)кумаринов» **соответствует** паспорту специальности научных работников 02.00.03 – Органическая химия в части п. 1 – выделение и очистка новых соединений, п. 2 – открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, п. 4 – развитие теории химического строения органических соединений, п. 6 – развитие систем описания индивидуальных веществ, п. 7 – выявление закономерностей типа «структура – свойство». Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Чепцов Дмитрий Андреевич, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и **одобрена** на коллоквиуме лаборатории тонкого органического синтеза Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (протокол № 4 от 15 ноября 2018 г).

Доктор химических наук Федоров Юрий Викторович:

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28

Телефон: +7499135 9280

Адрес электронной почты: fedorov@ineos.ac.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Должность: ведущий научный сотрудник

Подпись Федорова Ю. В. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН



(Гулакова Е. Н.)