

**Отзыв официального оппонента
Зыка Николая Васильевича**

на диссертационную работу Чепцова Дмитрия Андреевича на тему «Синтез и фотохимические превращения 3-(дигидрогетарил)кумаринов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Разработка методов синтеза и поиск новых фотогенераторов кислотности является проблемой актуальной и современной. В этом ряду особый интерес представляют 3-(дигидрогетарил)кумарины, фотопревращения которых могут сопровождаться значительными изменениями флуоресценции. Более того, соединения такого строения интересны для создания новых сред оптической записи информации, а также для применения в новых сенсорных системах и материалах. Именно в этой области выполнено диссертационное исследование Д.А.Чепцова.

Рецензируемая диссертация построена традиционным образом: состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения, в котором сформулированы основные выводы по проделанной работе, а также библиографии. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, список цитируемой литературы включает 165 наименований.

Литературный обзор состоит из трёх разделов, посвященных проблемам дегидрирования и фотодегидрирования гетероциклических соединений. В первом разделе обзора литературы представлены сведения о дегидрировании 4,5-дигидро-1Н-пиразолов. Во втором разделе рассмотрены работы по дегидрированию 2,3-дигидро-1,3-бензтиазолов. Третий раздел, который состоит из двух подпунктов, посвящен фотодегидрированию пятичленных гетероциклических соединений – производных пирролидина и пиразолина. В следующем разделе рассмотрены данные по фотодегидрированию шестичленных гетероциклических соединений – производных пиридина и пиримидина. В литературном обзоре приведена хорошая информативная подборка данных. Обзор хорошо структурирован. Приведённые данные свидетельствуют о целом ряде преимуществ фотохимического дегидрирования по сравнению с химическими методами окисления. По литературному обзору можно сделать два замечания: во-первых, для некоторых примеров хотелось бы видеть схему механизма анализируемых реакции; во-вторых, автор увлечён перечислением фактических результатов, и иногда не хватает авторского критического анализа.

Ранее на кафедре органической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева была открыта новая реакция фотодегидрирования производных пиразолина. Эта реакция сопровождается генерацией кислотности, что открывает возможность фотоконтроля химических и биохимических реакций. На основании литературных, а также полученных ранее на кафедре данных, были поставлены следующие цели: 1) изучить влияние структурных факторов и условий на

протекание реакции фотодегидрирования арил(гетарил)пиразолинов; 2) получить новые фотогенераторы кислотности с высокими скоростями фотопревращений и пригодные для целей оптической записи и контроля биохимических процессов.

Для достижения поставленных целей автором решены следующие основные задачи:

- Синтез новых фоточувствительных 3-(дигидрогетарил)кумаринов и изучение их превращений при облучении;
- Изучение спектрально-кинетических характеристик 3-(дигидрогетарил)кумаринов;
- Изучение механизма фотогенерации кислотности 3-(дигидрогетарил)кумаринов;
- Синтез новых эффективных фотогенераторов кислотности пуш-пульного типа, отличающихся длинноволновым поглощением в электронных спектрах, высокими скоростями фотодегидрирования, способностью к двухфотонному поглощению;
- Синтез новых 3-(дигидрогетарил)кумаринов – фоточувствительных флуорофоров.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

Разработаны схемы синтеза новых 3-(3-пиразолинил)кумаринов – эффективных фотогенераторов кислотности, способных к двухфотонному поглощению и перспективных как для оптической записи информации, так и для применения в биохимических исследованиях;

Установлено, что фотохимические превращения дигидроформы Кумарина 6 и её N-ацилированных производных эффективно протекают с образованием лазерного красителя Кумарина 6, в том числе и в полимерных плёнках.

Созданы новые среды для архивной записи информации с флуоресцентным считыванием. Практическая значимость данной проблемы подтверждена патентом РФ.

На первом этапе работы было синтезировано одиннадцать 3-(3-пиразолинил)кумаринов, которые были окислены в соответствующие пиразолы. Присутствие в составе исследуемых соединений заместителей различной природы, а также проведение эксперимента фотогенерации в различных по полярности растворителях и в различных условиях позволили автору сделать ряд принципиальных заключений относительно механизма фотодегидрирования арил(гетарил)пиразолинов. Было установлено, что кислород воздуха не влияет на скорость реакции. Обнаружено увеличение скорости реакции с ростом полярности растворителя и зависимость скорости реакции от потенциала ионизации пиразолина, который значительно снижается для пиразолинов, содержащих электронодонорные заместители. Полученные результаты, видимо, стимулировали автора синтезировать ранее не описанные 7-(диалкиламино)-3-(3-пиразолинил)-кумарины. Следует отметить, что пиразолины этого ряда содержали или диалкиламино-группу в седьмом положении фрагмента кумарина, или кололидиновый фрагмент (пиразолин 5e). При изучении особенностей

фотодегидрирования были получены чрезвычайно важные результаты: диалкиламино-пиразолинилкумарины отличаются длинноволновым поглощением в электронных спектрах, высокими скоростями фотодегидрирования, способностью к двухфотонному поглощению, что позволяет отнести их к типу новых фотогенераторов кислотности пуш-пульного типа.

В заключительной части работы исследованы фотохимические превращения дигидроформы Кумарина 6 и её N-ацилированных производных. Установлено, что фотохимические превращения дигидроформы Кумарина 6 и её N-ацилированных производных протекает с образованием лазерного красителя Кумарина 6, что сопровождается интенсивным ростом флуоресценции. Впервые синтезированные 3-(1-ацил-3-пиразолил)кумарины обладают интенсивной флуоресценцией и сравнительно легко подвергаются деструкции.

В экспериментальной части приводятся данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных экспериментальных физико-химических методов. Спектральные данные, на основании которых сделано отнесение структуры полученных продуктов, грамотно обсуждаются в тексте диссертации, приводятся графические иллюстрации. Структуры всех полученных соединений подтверждены с использованием спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии и элементного анализа.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в пяти статьях в журналах из перечня ВАК, статье в сборнике «Успехи в химии и химической технологии», шести тезисах докладов на научных конференциях, получен один патент РФ на изобретение.

Таким образом, на основании анализа содержания диссертации и публикаций автора можно заключить, что цель работы автором **достигнута**, а сопутствующие ей **задачи выполнены**. Представленные в работе **научные выводы и рекомендации** являются обоснованными.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Работа практически лишена методических, экспериментальных и серьёзных оформительских недостатков. Однако, по работе могут быть сделаны следующие замечания:

1. В литературном обзоре целесообразно было бы выделить в отдельный параграф фотодегидрирование тризамещённых пиразолинов.
2. КССВ протонов пиразолинового цикла составляют величину $^3J_{\text{H}(18)}$, $\text{H}_A(25) = 4,6-7,85$ Гц.
3. На стр. 44 приводятся данные о фотодегидрировании 2,3-дигидрохинолизин-4(1H)-онов, ссылка [107], однако отсутствуют сведения о влиянии заместителей и комментарии по механизму реакции.
4. В результате фотохимической реакции N-ацетилпиразолинов происходит деструкция с образованием гидразида 25. На наш взгляд, хорошо бы его выделить в индивидуальном виде, или получить встречным синтезом.

5. В экспериментальной части для N-ацетилкумаринов **20 в,г** наблюдается значительное расхождение температур плавления с литературными данными на 15-17°C.

Таким образом, несмотря на отмеченные замечания, диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу на актуальную тему синтеза новых практически важных гетероциклических соединений. Работа соответствует паспорту заявленной специальности 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. 7 – выявление закономерностей типа «структура – свойство».

На основании проведенного анализа заключаю, что представленная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации в соответствии с п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, а её автор, Чепцов Дмитрий Андреевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

9 ноября 2018 года

Официальный оппонент:
доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия,
профессор кафедры органической химии
Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова

Зык Н.В.

Подпись Зыка Н.В. заверяю
И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор

Калмыков С.Н.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +7(495)939-46-52

Адрес электронной почты: zyk@org.chem.msu.ru

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет