

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук Львова Андрея Геннадьевича на диссертационную работу Чепцова Дмитрия Андреевича "Синтез и фотохимические превращения 3-(дигидрогетарил)кумаринов", представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Актуальность работы

В последние годы наблюдается растущий интерес к молекулярным системам, способным обратимо или необратимо генерировать кислотность при облучении светом. Фотогенераторы кислот перспективны в литографии, травлении поверхностей, находят применение в полимерной химии, а также в процессах, основанных на двухфотонном поглощении (в 2018 году был опубликован соответствующий обзор: *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 41–51). Другой возможной областью их применения является фотофармакология, интенсивно развиваемая в последние годы. На кафедре органической химии РХТУ в 2008 году была обнаружена оригинальная система пиразолин + перхлоралкан, способная образовывать хлористый водород при облучении в растворах. Этот процесс весьма интересен и может найти применение, например, в полимерной химии или при создании устройств оптической памяти.

В работе Дмитрия Андреевича Чепцова поставлена несомненно актуальная задача исследовать различные аспекты этого уникального превращения, а именно, влияние условий облучения и строения дигидрогетероцикла на процесс фотогенерирования кислоты. Основываясь на ранее проведенных исследованиях, диссертант поставил задачу синтезировать новые производные 3-(3-пиразолинил)кумаринов, а также их близкие аналоги на основе красителя Кумарина 6. Получение широкого ряда структур должно было стать основой для их всестороннего исследования с целью поиска эффективных фотогенераторов кислотности и установления особенностей механизма ключевой реакции ароматизации дигидрогетероцикла.

Рецензируемая диссертация построена в традиционном ключе и состоит из литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части.

Вероятно, недавно опубликованная работа по фотогенераторам кислот (см. выше) поставила перед автором задачу подготовки обзора по иной теме, в качестве которой была выбрана проблема синтетических и механистических аспектов дегидрирования гетероциклических соединений. Автор с этим успешно справился и представил исчерпывающий обзор, охватывающий литературу вплоть до 2017 года.

Результаты исследования, описанные в обсуждении результатов, содержат необходимые для диссертационной работы элементы **научной новизны и практической значимости.**

Научная новизна. Синтезирован широкий ряд 3-(3-пиразолинил)кумаринов с различными ароматическими заместителями в пиразолиновом кольце, а также их аналогов с дополнительной диалкиламиногруппой в кумариновом фрагменте. Изучено влияние ряда факторов (присутствие кислорода воздуха, природа растворителя, строение субстрата) на фотохимическую активность в присутствии гексахлорэтана. Продемонстрирована способность некоторых 3-(3-пиразолинил)кумаринов к двухфотонному поглощению. Разработан метод синтеза *N*-ацилированных производных дигидроформы кумарина 6. Установлены особенности протекания фотореакции этих соединений, в частности, вероятный радикальный механизм и деструкция с образованием производного формилкумарина. Изучены фотохимические превращения *N*-ацилированных производных 3-(3-пиразолинил)кумаринов.

Практическая значимость. Предложены новые системы для фотогенерирования хлороводорода в растворах. Синтезированы производные пиразолина, способные эффективно генерировать кислотность при облучении светом (в первую очередь, соединение 10e). Предложен новый полимерный материал для архивной записи информации на основе *N*-ацилированных производных красителя Кумарина 6.

Достоверность полученных результатов. Диссертационная работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. В экспериментальной части приведены все данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Для идентификации новых соединений применялся комплекс физико-химических

методов анализа: ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия (включая 2D методы HSQC и ROESY), элементный анализ, масс-спектрометрия (в том числе, высокого разрешения ESI-MS).

Мне особенно понравилось, что автор активно использовал кинетические исследования для того, чтобы установить влияние строения своих фотоактивных соединений и природы растворителей на процесс фотоокисления. Это позволило ему обнаружить четкие корреляции, важные для понимания механизма процесса.

Замечания оппонента к диссертационной работе и автореферату не относятся непосредственно к сути работы и носят в основном рекомендательный характер.

Обсуждение результатов:

- 1) Стр. 48. Утверждается, что реакции 3-циннамоилкумаринов с фенилгидразинами описаны достаточно подробно. Действительно, приводится анализ известных методов (уксусная кислота, уксусная кислота в этаноле, пиридин), однако сам автор не использует ни один из этих способов. Более того, нет никакого объяснения перехода к использованию изопропилового спирта как растворителя или методики с добавлением гидроксида калия.
- 2) Стр. 50-51. Очень интересно наблюдение автора, что пиразолины **3** в CDCl_3 нестабильны. Возможно ли такое, что хлороформ играет роль перхлоралкана и происходит фотоиндуцированное (под действием, например, УФ компоненты солнечного света) окисление в соответствующие пиразолы?
- 3) Почему не была приведена схема с «пуш-пульным» вариантом механизма?
- 4) Смущает отсутствие «холостых экспериментов», то есть опытов без добавления перхлоралканов, в частях диссертации, связанных с изучением фотохимических свойств производных пиразолина (разделы 2.1.2, 2.2.3).
- 5) Стр. 55. Влияния кислорода воздуха. Очевидно, авторами использовалась линия Шленка, однако это не указано в экспериментальной части. Также не указано, каким образом дегазировали растворители.
- 6) Автор отмечает (в частности, в заключении литературного обзора) перспективность фотохимических протоколов дегидрирования дигидрогетаренов. Однако в ключевых местах своей работы, где нужно было препаративно окислить пиразолины **3в**, **3з** (стр. 51) или **22** (стр. 104), был

использован «незеленый» протокол с бихроматом калия. Очевидно, для этих целей нужно было использовать разработанный автором метод.

- 7) Для точного установления фотопродуктов деструкции *N*-ацилпиразолинов необходимо было провести препаративную фотореакцию с последующей очисткой хроматографией.

При анализе спектральных исследований возникают следующие вопросы:

- 1) Рисунок 2.2. По какой причине облучение пиразола 3з не было доведено до полного исчезновения максимума поглощения в видимой области?
- 2) В ряде случаев изобестические точки не являются таковыми (рисунки 2.8, 2.19).
- 3) На рисунке 2.8. правый спектр представлен в некорректном виде. В нем присутствует разрыв неясного происхождения около 550 нм. Аналогичное замечание по рисунку 2.11.

Замечания по оформлению:

- 1) Отсутствуют выходы на некоторых схемах (например: 2.1; 2.7; 2.8; 2.12 и т.д.)
- 2) В названиях соединений приставка *N*- должна быть обозначена курсивом.
- 3) Рисунок 2.5. Неясно, какая линия относится к какому растворителю.
- 4) Рисунок 2.18 (стр. 84). Для удобства интерпретации спектра вертикальная ось 2D ROESY спектра должна содержать обычный ¹H спектр (а не полученный в самом 2D эксперименте).
- 5) В экспериментальной части указано, что «облучение ... проводилось ... при использовании определенных УФ-фильтров». Каких?
- 6) Общая рекомендация. Для лучшего восприятия и анализа спектрально-кинетических данных нужно обязательно включать структуры соединений в соответствующие таблицы, например: 2.3; 2.7; 2.15 и т.д.
- 7) Сноску на стр. 67 с методикой измерения квантового выхода флуоресценции необходимо было разместить в Экспериментальной части.
- 8) Схема 2.19. Очевидно, на ней изображены не только таутомеры, но и ротамеры пиразола 21.

Данные замечания, однако, не затрагивают основного содержания диссертации и не снижают общей положительной оценки проделанной теоретической и экспериментальной работы. Работа Д.А. Чепцова представляет собой законченное исследование, направленное на решение важной научно-

технической проблемы: создание новых эффективных фотогенераторов кислот. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия в части п. 1 - выделение и очистка новых соединений; п. 7 - выявление закономерностей типа «структура – свойство»; п. 9 - поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на 6 всероссийских конференциях. Результаты диссертационной работы были в достаточной степени отражены в 5 опубликованных статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, а также в одном патенте. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов, представленная работа удовлетворяет требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы, Дмитрий Андреевич Чепцов, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Официальный оппонент

Львов Андрей Геннадьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений № 3,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Российской академии наук,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

e-mail: lvov-andre@yandex.ru, тел. 8(499)135-88-38

21.11.2018

Подпись А.Г. Львова заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.