

Отзыв на автореферат диссертации Акчурина Игоря Олеговича «Синтез и фотофизические свойства новых флуорофоров – производных 3,4-гетаренокумаринов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Акчурина И.О. посвящена синтезу нового ряда производных кумарина, аннелированных по лактонному кольцу с фурановым, тиофеновым и пиррольным циклами, изучению их фотофизических свойств и предварительной оценке биологической активности новых гетероароматических производных кумарина.

В постановке задачи по синтезу целевых продуктов диссертант исходил из предположения, что аннелирование кумарина с пятичленными гетероциклами по лактонному кольцу позволит повысить их фотофизические характеристики, поэтому он обратился к разработке схемы синтеза конденсированных кумаринов, содержащих в положении 7 кумарина электронодонорную группу, а в положении 2 гетаренового фрагмента электроноакцепторный заместитель.

На начальном этапе работы Акчурина И.О. был оптимизирован метод синтеза 7-(диэтиламино)-4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она, ключевого исходного вещества для проведения всех дальнейших превращений. Алкилированием его хлорацетальдегидом с последующей внутримолекулярной циклизацией и дегидратацией был в ходе одnoreакторного процесса синтезирован 7-(диэтиламино)фуро[3,2-с]хромен-4-он. Формилированием его по Вильсмайеру-Хааку был получен соответствующий альдегид, исходя из которого с помощью реакций Кнёвенагеля и Виттига была синтезирована серия полиметиновых хромофоров, имеющих донорный и акцепторный заместитель на разных концах цепи сопряжения.

Для построения тиенильного фрагмента обработкой 7-(диэтиламино)-4-гидрокси-2*H*-хромен-2-она хлорокисью фосфора и диметилформамидом был получен 7-(диэтиламино)-3-формил-4-хлор-2*H*-хромен-2-он, алкилирование которого эфиром тиогликолевой кислотой с последующей внутримолекулярной кротоновой конденсацией и гидролизом привело к 7-(диэтиламино)тиено[3,2-с]хромен-4-оксо-2-карбоновой кислоте. Был разработан метод селективного восстановления ее смешанного ангидрида до соответствующего спирта. Окислением последнего реагентом Десса-Мартина был впервые получен альдегид, являющийся ключевым для синтеза серии тиенильных полиметиновых флуорофоров. Эти соединения диссертант получал аналогично производным фурукумарина.

Серия 7-замещенных 4-гидрокси-2*H*-хромен-2-онов была использована диссертантом для синтеза производных хромено[4,3-*b*]пиррол-4(1*H*)-она. Их хлорформилирование привело к получению 7-замещенных 3-формил-4-хлор-2*H*-хромен-2-онов, которые были введены в реакцию Виттига с бензоилметилентрифенилфосфораном с целью введения в структуру молекулы ацилвинильного фрагмента. После этого хлор замещали на азидогруппу термоллиз которой в толуоле приводил к выделению азота и образованию нитрена. Внедрение последнего по С-Н связи винильного фрагмента приводило к формированию 2-бензоилпиррольного кольца. Карбонильная группа бензоильного фрагмента использовалась для формирования дипиррилметенового фрагмента по реакции хлоралкилирования 2,4-диметил-3-этилпиррола с последующим дегидрохлорированием, а затем обработкой эфиром трехфтористого бора в присутствии триэтиламина получали BODIPY-красители, аннелированные с кумарином.

Диссертантом были изучены спектральные характеристики синтезированных полиметиновых красителей на основе фуру- и тиенокумаринов и BODIPY-производных кумарина. Оказалось, что все они являются флуорофорами. При этом Стоксов сдвиг и квантовый выход флуоресценции оказывается, как правило, выше у фуру- и тиенокумаринов, тогда как BODIPY-красители имеют более узкие полосы поглощения и люминисценции. При этом окраска BODIPY-красителей значительно глубже.

Изучена биологическая активность BODIPY-красителей, которые проявляют противовирусную активность в отношении вируса гриппа и цитомегаловируса в культуре клеток легкого человека.

Таким образом, на хорошем уровне автором проведена большая синтетическая работа и изучены фотофизические характеристики синтезированных красителей. В результате выполненных исследований были получены результаты, имеющие практическое значение для создания новых люминесцентных материалов.

В то же время, следует отметить некоторые недостатки. Так, выводы, особенно первый и второй, представляют собой просто перечисление полученных результатов, а не формулируют установленные автором закономерности, обнаруженные в ходе синтеза кумаринов, аннелированных с фурановым, тиофеновым и пиррольным гетероциклами. В выводе 3 не сформулирована зависимость положения максимумов полос поглощения и испускания синтезированных веществ от их структуры, хотя в тексте автореферата попытка проследить эти закономерности сделана довольно успешно. В целом автореферат хорошо написан и оформлен, однако в тексте найдено несколько опечаток.

Однако, несмотря на отмеченные недостатки, по своей актуальности, новизне, объему проведенных исследований и достигнутым результатам диссертационная работа отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России от 24 сентября 2013 г № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Акчури Игорь Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зав. кафедрой органической химии
Санкт-Петербургского государственного
технологического института
(технического университета), проф., д.х.н.
Ст.науч. сотр. кафедры органической химии
Санкт-Петербургского государственного
технологического института
(технического университета), к.х.н.

Почтовый адрес: 190013, С-Петербург, Московский пр. 26
Телефон: 812-4949313
e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

Михаил Львович Петров

Леонид Маркович Певзнер

Отзыв составлен 26 марта 2019 г.

Подпись *Петров Михаил Львович*
Певзнер Леонид Маркович
Начальник отдела кадров *Васильев МВ*