

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия,

Обыденнова Дмитрия Львовича

на диссертацию **Шарапова Айнура Диньмухаметовича**

«Кумарины, аннелированные и замещенные моноазагетероциклами: синтез и фотофизические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Данная работа посвящена **актуальной** теме, связанной с конструированием полициклических структур на основе кумарина. Кумарины благодаря особенностям строения и проявляемым свойствам являются популярными красителями и флуорофорами для использования в молекулярной электронике и хемосенсорах, что делает данные субстраты привлекательными с точки зрения их синтеза и модификации. При этом сложной задачей остается селективное и удобное введение дополнительного гетероциклического кольца, так как такие методы обычно включают в себя большое количество последовательных стадий. Поэтому несмотря на широкий набор известных подходов к конструированию полициклических кумаринов, поиск новых стратегий к синтезу таких гетероциклических систем является важной и актуальной задачей. Особенно в этом аспекте представляют интерес реакции сочетания кумаринов с другими гетероциклами без использования переходных металлов для выхода на новые гетарил-замещенные субстраты.

Наличие в кумарине уже готовой системы сопряжения позволяет путем введения заместителей в разные положения осуществлять настраиваемое изменение фотофизических свойств. Введение π -избыточных и π -донорных гетероциклов в систему сопряжения может рассматриваться как удобная стратегия для направленного дизайна флуоресцентных материалов. Но из-за структурных особенностей и труднодоступности таких полициклических молекул, фотофизические свойства сложно прогнозировать. При этом даже небольшие изменения в строении молекулы могут кардинально влиять на спектры флуоресценции и поглощения, что дополнительно стимулирует ученых для изучения данного класса гетероциклов.

Научная новизна проведенных исследований и полученных результатов убедительно обоснована диссертантом, также подтверждается присутствием статей в ведущих международных журналах по химии: *Molecules (impact factor*

= 4.2), *Green Chemistry* (impact factor = 9.3), *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (impact factor = 4.3). Проведен двухстадийный синтез флуорофоров на основе (пиридин-2-ил)кумаринов с исследованием последовательности реакций нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) – Дильса-Альдера – ретро-Дильса-Альдера, что обеспечило выход на широкий ряд 8-(пиридин-2-ил)кумаринов. Трансформация протекает исключительно селективно по С-8 положению кумаринового фрагмента. Впервые использован механохимический подход для синтеза линейных производных пирроло[2,3-*g*] и [3,2-*g*]кумаринов при взаимодействии производных гидроксиндолов с β -кетозфирами в шаровой мельнице в присутствии метансульфоновой кислоты.

Предложен двухстадийный синтез новых флуорофоров на основе пирролокумаринов с четырьмя типами аннелирования ([3,2-*g*], [2,3-*g*], [2,3-*h*], [2,3-*f*]) с использованием реакций Бишлера-Мелау и Неницеску с последующим получением кумариновой системы по Пехману.

Значимость результатов, полученных в диссертационной работе, для науки и практики заключается в том, что синтезирован широкий ряд новых флуорофоров на основе кумарина с использованием эффективных и селективных методов. Предложены стратегии для модификации кумариновой системы путем введения пиррольного кольца, а также азинового фрагмента в С-8 положение как способ настройки фотофизических свойств полученных соединений для направленного применения. Синтезированные структуры демонстрируют высокие значения квантового выхода, большой Стоксов сдвиг и обладают положительным сольватохромизмом. Флуорофорные системы на основе (бипиридинил)кумаринов являются перспективными с точки зрения хемосенсорных свойств для определения катионов металлов (Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 168 страницах, состоит из введения и трех глав: аналитический литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3), заключение, список сокращений и условных обозначений, приложение. Диссертация содержит 90 схем, 16 таблиц, 30 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 146 наименований. Во введении диссертации убедительно обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; указаны

положения, выносимые на защиту, методология и методы диссертационного исследования, а также за счёт чего обеспечивалась достоверность полученных данных. Представлены сведения о личном вкладе автора, об апробации результатов работы, публикациях и о структуре диссертации, а также приведены благодарности.

Обзор литературы (Глава 1, 118 литературных ссылок) посвящен синтезу и свойствам пирролоаннелированным и азинил-замещенным кумаринов, поэтому он сформирован на основе двух разделов. Данная глава хорошо написана и грамотно структурирована. В разделе 1.1 рассматривается синтез [f]-, [g]-, [h]-пирролоаннелированных кумаринов как через конструирование пиррольного кольца, так и пиринового фрагмента. При этом известные методы классифицированы на классические подходы, характерные для данных гетероциклических колец, так и современные трансформации с использованием переходных металлов. В разделе 1.2 рассматриваются подходы конструирования пиридинил- и пиримидил-замещенных кумаринов на основе модификаций кумаринового остова с использованием мультикомпонентных трансформаций и реакций кросс-сочетания. По литературному обзору сделаны выводы (раздел 1.3), которые показывают перспективы применения рассматриваемых систем, а также недостатки известных синтетических схем. Это позволяет четко и обоснованно сформулировать цель и задачи данной работы.

В главе 2 (Обсуждение результатов) уделяется внимание синтезу замещенных кумаринов, а также изучению их фотофизических свойств. Для объяснения влияния структуры соединений на спектры поглощения и испускания приведены квантово-механические расчеты. Большой объем работы проведен для анализа дипольного момента возбужденного состояния с использованием уравнения Липперта-Матага.

Из результатов хотелось бы отметить селективность протекания реакции Пехмана в условиях механохимической активации, приводящей исключительно к пирролокумаринам линейного строения. Тогда как без такой активации образуется смесь продуктов циклизации линейного и ангулярного строения. При этом эти изомерные структуры очень сильно отличаются по своим фотофизическим свойствам, что заставляет авторов более детально исследовать их «пуш-пульную» природу с использованием разнообразных подходов.

Полученные линейные пирролокумарины, как и 5,7-диметоксикумарины,

вступали в реакцию нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) и последующую реакцию Боджера с норборнадиеном с образованием азинил-замещенных кумаринов. Было проанализировано влияние заместителя в 8-м положении на фотофизические свойства, в том числе в присутствии трифторуксусной кислоты и катионов металлов.

Глава 3 (Экспериментальная часть) включает методики синтеза, выделения функционализированных кумаринов и их прекурсоров, спектральные данные (ЯМР 1H , ^{19}F и ^{13}C), данные элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения для полученных соединений.

Достоверность полученных результатов, **обоснованность** научных положений, выводов и заключения подтверждается использованием полноценного набора современных методов анализа органических соединений, таких как спектроскопия ядерного-магнитного резонанса (ЯМР 1H , ^{13}C , ^{19}F), масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, а также элементный анализ. Результаты работы, представленной к защите, прошли достаточную апробацию на 5 международных и всероссийских конференциях.

Автореферат и опубликованные в научной печати работы Шарапова Айнура Диньмухаметовича (13 публикаций, включая 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и входящих в библиографические базы данных Scopus и Web of Science) полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации. Сформулированные научные положения и выводы, основанные на большом объеме экспериментальной работы, не вызывают сомнений и являются обоснованными.

Замечания и вопросы по диссертации:

- 1) Часть сокращений (ТСQ, РМР, Е_т) не приведена в списке условных сокращений и обозначений.
- 2) Что такое показатель (D_{СТ}) пространственной протяженности ICT перехода? Как он рассчитывается? Можно ли для оценки внутримолекулярного переноса заряда было определить величину заряда на карбонильной группе в основном и возбужденном состоянии, чтобы объяснить различие фотофизических свойствах пирролокумаринов линейного (соединения **20**) и ангулярного (соединения **21**) строения?
- 3) По данным РСА указывается, что «ароматичность пиринового цикла кумариновой системы нарушена» (с. 59 диссертации). А есть ли пириновые системы, для которых характерен ароматический характер? Кроме того, утверждается, что пириновое кольцо «искажено и не лежит в плоскости» по данным квантово-химических расчетов для соединения **43** (с.63 диссертации). Согласуется ли этот вывод с данными РСА для родственных молекул?
- 4) Как можно объяснить селективность протекания реакции кумаринов и триазинов по С-8 положению гетероциклического фрагмента в случае пирролокумаринов и 5,7-диметоксикумаринов?
- 5) С чем может быть связана селективность реакции Пехмана, использованная для получения функционализированных кумаринов линейного строения в условиях механохимической активации?

Все вопросы и замечания не влияют на общее хорошее впечатление от диссертационной работы и на высокую оценку проведенных исследований. Автором проведен большой объем исследований по синтезу продуктов кумаринового ряда и определению их фотофизических свойств, экспериментальные результаты, полученные Шараповым А.Д. в данной диссертационной работе, грамотно интерпретированы, всесторонне обсуждены и даны объяснения наблюдаемым фотофизическим свойствам.

Заключение

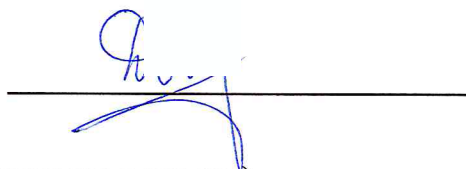
Диссертационная работа Шарапова Айнура Диньмухаметовича «Кумарины, аннелированные и замещенные моноазагетероциклами: синтез и фотофизические свойства» является тщательно спланированным и цельным исследованием, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся данные по синтезу гетарил-замещенных кумаринов и изучению их фотофизических свойств, работа вносит вклад в

решение проблемы поиска эффективных методов получения флуорофоров на основе функционализированных кумаринов. Диссертация и автореферат грамотно написаны и аккуратно оформлены.

Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шаратов Айнура Динмухаметович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент:

Обыденнов Дмитрий Львович



Кандидат химических наук (1.4.3 Органическая химия),
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры органической химии и
высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики
Телефон: +7 912-669-67-50

Адрес электронной почты: dmitry.obydenov@urfu.ru

02.06.2025 г.

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО УрФУ)

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Телефон: +7 (343) 389-97-25

Адрес электронной почты: rector@urfu.ru

Адрес официального сайта организации: www.urfu.ru

Подпись кандидата химических наук, доцента кафедры органической химии и
высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики
Обыденнова Дмитрия Львовича заверяю:

Ученый секретарь

ФГАОУ ВО УрФУ

К.Т.Н.

02.06.2025 г.



Морозова В.А.