

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«19» января 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Фотохимические реакции гетероциклических аналогов стильбена» **выполнена** Сайфутяровой Алиной Эдуардовной в лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем №107 ИНЭОС РАН. В период подготовки и выполнения работы Сайфутярова А.Э. обучалась в очной аспирантуре (2017-2021 гг.) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», в настоящее время работает в лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем в должности младшего научного сотрудника.

Сайфутярова А.Э. окончила с отличием в 2017 г. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», получив квалификацию «магистр».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2021 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Российский химико-технологическим университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: кандидат химических наук Гулакова Елена Николаевна, старший научный сотрудник лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем №107 Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на научном коллоквиуме лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем №107 с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:

- *к.х.н. Панченко П.А.:*

Вопрос: При облучении имин-замещенных производных 2-стирилбензотиазола (оснований Шиффа) не наблюдалось протекание фотореакций субстратов. С чем это связано?

Ответ: Известно, что при фотовозбуждении у стироловых производных могут протекать как излучательные, так и безызлучательные процессы релаксации, в том числе фототрансформации. Однако, при облучении растворов данных соединений не наблюдалось ни фототрансформаций, характерных для данного класса соединений, ни флуоресценции. Мы предполагаем, что единственным процессом, который протекает при фотовозбуждении оснований Шиффа является переход в так называемое ТІСТ-состояние, при котором энергия возбуждения молекулы тратится на вращение π -электрононасыщенного фрагмента относительно одинарной С-С связи.

- *д.х.н. Моисеев С.К.:*

Вопрос: Чем обусловлен выбор вератрового альдегида в реакции альдольно-кетоновой конденсации с метилзамещенными гетероциклическими основаниями?

Ответ: Для нас было принципиальным наличие в целевой молекуле стирилгетероцикла фрагмента 4-винилвератрола, т.к. именно для данных производных в нашей лаборатории ранее было обнаружено протекание внутримолекулярной фотоциклизации с образованием С-N связи, продукты которой обладают потенциальной биологической активностью. Исследование фототрансформаций стирилгетероциклов с другими заместителями в

стириловом фрагменте (или отсутствием их) выявило невозможность протекания циклизации с образованием связи C-N.

- д.х.н. *Логинов Д.А.*:

Вопрос: Вы предполагаете, что внутримолекулярная фотоциклизация *орто*-стирилзамещенных азотсодержащих гетероциклов протекает через образование промежуточного «гидропродукта», который затем окисляется кислородом, что приводит к образованию гетероароматических катионов. Выделяли ли Вы этот промежуточный продукт? Возможно ли его выделить, проводя фотолиз субстратов в бескислородной среде?

Ответ: Нет, промежуточный «гидропродукт» нами не выделялся. Фотолиз в бескислородной среде мы проводили, в запаянных ампулах, после предварительного 5-кратного откачивания газов из раствора субстрата (значение вакуумного давления составляло 1.3×10^{-2} мм.рт.ст., что является достаточным, чтобы считать влияние остаточных газов незначительным). При этом после окончания фотолиза раствор представлял собой фотостационарную смесь *E*- и *Z*-изомеров исходного стирилгетероцикла.

- к.х.н. *Черникова Е.Ю.*:

Вопрос 1. С чем может быть связано снижение интенсивности флуоресценции поликонденсированного гетерокатиона при комплексообразования с ДНК?

Ответ 1. Тушение флуоресценции обычно указывает на фотоиндуцированный перенос электрона между лигандом и азотистыми основаниями ДНК, в частности легкоокисляемыми остатками гуанина. Наблюдаемые нами изменения коррелируют с литературными данными, подтверждающими этот процесс.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Сайфутяровой А.Э. посвящена актуальным фундаментальным и прикладным проблемам в области органической, физической и медицинской химии. Направлена на разработку новых, неописанных ранее стириловых производных *N*-гетероциклов и изучение их фототрансформаций. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором

работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность заключается в следующем:

-Разработаны способы получения неописанных ранее *орто*-стирилзамещенных *N*-гетероциклов.

-Показано, что облучение растворов стирилгетероциклов приводит к протеканию трех типов фотореакций – фотоизомеризации, [2+2]-фотоциклоприсоединения и внутримолекулярной циклизации. Установлена возможность влияния на направление фототрансформаций стирилгетероциклов путем изменения длины волны облучения, концентрации субстрата в облучаемом растворе, варьирования заместителей в молекуле стирилгетероцикла.

-Обнаружен редкий пример обратимой регио- и стереоселективной реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, протекающей при непродолжительном облучении стирилазинов без использования каталитических или иных добавок, с образованием одного из одиннадцати возможных производных циклобутана - как в растворе, так и в твердом состоянии.

-Найдены условия протекания внутримолекулярной реакции фотоциклизации гетеростильбенов, установлен механизм данной реакции, позволяющий отнести ее к электроциклическим процессам.

-Продемонстрировано, что фотоиндуцированная внутримолекулярная циклизация производных 2-стирилбензотиазола открывает простой и доступный метод синтеза поликонденсированных гетероароматических катионов, обладающих цитотоксической активностью в отношении четырех линий опухолевых клеток человека.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, разработке методик синтеза новых соединений, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 9 публикациях (5 - в научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 – в журнале, включенном в РИНЦ) и в 11 тезисах докладов научных конференций.

Диссертация «Фотохимические реакции гетероциклических аналогов стильбена» Сайфутяровой Алины Эдуардовны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем, лаборатории π-комплексов переходных металлов, лаборатории экологической химии, лаборатории тонкого органического синтеза и лаборатории ядерного магнитного резонанса с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 18 января 2022 года.

На заседании присутствовали 16 человек: д.х.н. Федорова О.А. (член совета), д.х.н. Федоров Ю.В., к.х.н. Гулакова Е.Н., к.х.н. Панченко П.А., к.х.н. Черникова Е.Ю., к.х.н. Павлова М.А., к.х.н. Токарев С.Д., м.н.с. Устимова М.А., м.н.с. Полякова А.С., м.н.с. Щукина А.А., м.н.с. Перевозчикова П.С., ст. лаб. Пашанова А.В., д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Моисеев С.К., к.х.н. Павлов А.А.


Результаты голосования: «За» - 16 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума _____

д.х.н., в.н.с. Федоров Ю.В.

Секретарь коллоквиума _____

к.х.н., н.с. Павлова М.А.

ПОДПИСЬ  ОТДЕЛ
УДОСТОВЕРЯЮ КАДРОВ

Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН

5

18.01.2022