

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Томилов Ю. В. (председатель), д.х.н., проф. Злотин С. Г., д.х.н., проф. Махова Н. Н., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Львова Андрея Геннадьевича «Синтез и спектральные свойства диарилэтенев азольного ряда»**, (научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Ширинян В. З.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Львова А. Г. «Синтез и спектральные свойства диарилэтенев азольного ряда» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Фотохромные диарилэтенев рассматриваются в качестве перспективных соединений для создания на их основе фоточувствительных и фотоуправляемых материалов различного практического назначения, в частности, молекулярных систем хранения информации нового поколения и молекулярных переключателей. Кроме того, наблюдается растущий интерес к использованию фотохромных диарилэтенев в биологии и медицине в качестве эффективного инструмента для пространственно-временного контроля биологических объектов и систем. Традиционно в качестве ароматических заместителей в этих системах используются производные тиофена или бензотиофена, но в последние годы активно исследуются производные азолов, имеющие ряд преимуществ по сравнению с тиофеновыми аналогами. В первую очередь это более высокие квантовые выходы фотореакций. Также преимуществом производных азолов является возможность синтеза фотохромов с широким набором заместителей с целью установления корреляций между структурой и эксплуатационными

свойствами для создания фотопереключаемых материалов с заданными характеристиками, а также способность азольных остатков к образованию внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, главным образом водородных связей. Способность к нековалентным взаимодействиям может быть использована для улучшения эксплуатационных характеристик, в том числе, повышения квантового выхода прямой фотохромной реакции благодаря контролю конформации молекулы.

Несмотря на вышеперечисленные преимущества, фотохромные диарилэтены азольного ряда по сравнению с тиофеновыми аналогами в научной литературе представлены достаточно скромно. Одной из главных причин является труднодоступность исходных соединений, сложность и многостадийность синтеза целевых диарилэтенев. Таким образом, актуальной задачей является разработка удобных методов синтеза диарилэтенев на основе азолов, а также систематическое исследование их физико-химических характеристик, главным образом фотохромных, и установление корреляций «структурой-свойства».

Новизна работы заключается в разработке удобных методов получения нового класса диарилэтенев на основе различных азолов, содержащих в качестве этеновых «мостиков» 5- и 6-членные карбоциклические системы. Предложен удобный альтернативный метод синтеза арил(гетарил) производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией которого является полное восстановление карбонильной группы по реакции ионного гидрирования. Впервые проведено систематическое исследование спектрально-кинетических свойств широкого спектра диарилэтенев азольного ряда и установлены корреляции между этими характеристиками и структурой фотохромов. Обнаружена новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенев, содержащих оксазольный и бензольные производные в качестве арильных остатков, приводящая к полиароматическим системам.

Практическая значимость. Синтезирован широкий ряд новых диарилэтенон на основе азолов с высокими квантовыми выходами прямой и обратной реакций, которые представляют интерес в качестве эффективных фотопереклюкателей для биологических исследований. Впервые показана возможность разработки фотохромных диарилэтенон с низкой термической стабильностью (Т-типа) на основе производных азолов, представляющих интерес в качестве светофильтров различного назначения. Разработан эффективный подход к синтезу полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе коммерчески доступных исходных материалов, включающий стадию конденсации по Робинсону.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Строение и чистота соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H -, ^{13}C - (в том числе, с применением двумерных корреляционных спектров HSQC, HMBC, NOESY, COSY), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), и элементного анализа. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по корреляциям между структурой и фотохромными свойствами диарилэтенон и по известным способам синтеза замещенных циклопент-2-ен-1-онон. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты

(физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ФГБУН ИОХ РАН в Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований №9 и в Отделе структурных исследований), а также изучал фотохромные свойства синтезированных соединений. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 00.02.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 18 публикаций, в том числе 9 по теме диссертации. Из них **12 статей в журналах, рекомендованных ВАК** (в том числе 3 по теме диссертации), 6 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 6 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа «Синтез и спектральные свойства диарилэтен азольного ряда» Львова А. Г. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Львова А.Г. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Федорова О. А., ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН и д.х.н., проф. Травень В. Ф., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева) и ведущая организация (Научно-исследовательский институт физической и

органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Львова А. Г. по теме «Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда» принято 30 сентября 2014 г. на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н., проф. Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

Подписи д.х.н., проф. Томилова Ю. В., д.х.н., проф. Злотина С. Г., д.х.н., проф. Маховой Н. Н. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И. К.

25 сентября 2014 г.