

## Сведения об официальном оппоненте

1. Ф.И.О. оппонента: **Федорова Ольга Анатольевна**
2. Ученая степень и наименование отрасли науки: **доктор химических наук (химические науки; 02.00.03, органическая химия)**
3. Список публикаций по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):
  - 1) Lukovskaya E., Glazova Y., Fedorov Y., Bobylyova A., Mizerev A., Moiseeva A., Anisimov A., Peregudov A., Fedorova O. Effect of the chromophoric unit on the complex formation properties in the crown ether containing styryl dyes // *Dyes Pigm.* – **2014.** – V. 104. – P. 151-159.
  - 2) Panchenko P. A., Sergeeva A. N., Fedorova O. A., Fedorov Y. V., Reshetnikov R. I., Schelkunova A. E., Grin M. A., Mironov A. F., Jonusauskas G. Spectroscopical study of bacteriopurpurinimide–naphthalimide conjugates for fluorescent diagnostics and photodynamic therapy // *J. Photochem. Photobiol. B* – **2014.** – V. 133. – P. 140-144.
  - 3) Shepel N. E., Fedorova O. A., Gulakova E. N., Peregudov A. S., Novikov V. N., Fedorov Y. V. Photoresponsive dendron-like metallocomplexes of the crown-containing styryl derivatives of 2,2'-bipyridine // *Dalton Trans.* – **2014.** – V. 43. – P. 769-778.
  - 4) Gulakova E. N., Berdnikova D. V., Aliyev T. M., Fedorov Y. V., Godovikov I. A., Fedorova O. A. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines // *J. Org. Chem.* – **2014.** – V. 79. – P. 5533-5537.
  - 5) Paramonov S. V., Lokshin V., Fedorova O. A. Synthesis of naphthopyrans and spironaphthoxazines annulated to crown ether fragments through a macrocyclization strategy // *Synthesis* – **2014.** – V. 46. – P. 1659-1666.
  - 6) Berdnikova D. V., Fedorov Y. V., Fedorova O. A. Azadithiacrown ether based ditopic receptors capable of simultaneous multi-ionic recognition of Ag<sup>+</sup> and Hg<sup>2+</sup> // *Dyes Pigm.* – **2013.** – V. 96. – P. 287-295.
  - 7) Panchenko P. A., Fedorov Y. V., Fedorova O. A., Jonusauskas G. Comparative analysis of the PET and ICT sensor properties of 1,8-naphthalimides containing aza-15-crown-5 ether moiety // *Dyes Pigm.* – **2013.** – V. 98. – P. 347-357.
  - 8) Berdnikova D., Fedorova O., Gulakova E., Ihmels H. Photoinduced in situ generation of a DNA-binding benzothiazoloquinolinium derivative // *Chem. Commun.* – **2012.** – V. 48. – P. 4603-4605.
  - 9) Chernikova E., Berdnikova D., Fedorov Y., Fedorova O., Peregudov A., Isaacs L. // *Chem. Commun.* – **2012.** – V. 48. – P. 7256-7258.
  - 10) Panchenko P. A., Fedorov Y. V., Perevalov V. P., Jonusauskas G., Fedorova O. A. Cation-dependent fluorescent properties of naphthalimide derivatives with N-benzocrown ether fragment // *J. Phys. Chem. A* – **2010.** – V. 114. – P. 4118-4122.
4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)**
5. Занимаемая должность: **заведующая Лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем**

## ОТЗЫВ

на диссертацию **Львова Андрея Геннадьевича** “Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда” на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03- органическая химия.

1,2-Дигетарилэтенны способны, не разрушаясь, многократно претерпевать фотохимические превращения гексатриен - циклогексадиен, образуя при этом термостабильные открытую и циклическую формы. Исследование влияния структурных факторов на спектральные свойства фотохромных дигетарилэтенон является одним из основных направлений в создании эффективных светочувствительных перспективных материалов для оптической записи информации и регулирования световых потоков. В настоящее время хорошо изучены дигетарилэтенны, содержащие в качестве мостика перфторциклопентеновые фрагменты, на основе которого получены и исследованы сотни термически необратимых фотохромов. Перспективными изученными фотохромными соединениями являются дигетарилэтенны, в которых бензотиофеновые фрагменты связаны с циклопентеновыми мостиками. Удобными методами их функционализации представлялись реакции электрофильного замещения. Одним из перспективных направлений в поиске фотохромных диарилэтенон является разработка методов получения несимметричных производных - весьма перспективных веществ, в которых сочетание различных гетарильных фрагментов дает возможность широко варьировать их фотохимические свойства. Именно в этом направлении выполнена диссертационная работа Львова А. Г.

Проведенные в диссертационной работе исследования можно подразделить на синтетические, связанные с разработкой диарилэтенон на основе производных циклопентанона и циклогексанона, и физико-химические, посвященные исследованию

спектральных характеристик диарилэтенон и выявлению взаимосвязи между структурой этенового мостика, природой гетероциклических фрагментов и фотохромными свойствами.

В синтетической части диссертационной работы осуществлен синтез симметричных и несимметричных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов по разработанной ранее в лаборатории методике, включающей алкилирование кетозэфиров бромкетонами с дальнейшей циклизацией и декарбоксилированием. Выход производных умеренные, но метод позволяет получать разнообразные по природе производные. Использование данного метода позволило синтезировать 20 соединений, имеющих различные арильные и гетарильные фрагменты.

Еще один тип соединений, для синтеза которых были разработаны подходящие условия, явились 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-оны. В основе метода лежит известная реакция Назарова по получению циклопентенов. С использованием метода были получены 10 новых соединений, в состав которых входит три ароматических фрагмента, что может оказать существенное влияние на протекание фотохромного превращения. Еще одна реакция – циклизация Робинсона позволила разработать условия для получения 2,3,5-триарилзамещенных циклогекс-2-ен-1-онов. Кроме возможности получения разнообразных производных циклогекс-2-ен-1-онов, показано, что с использованием подходящих окислителей продукты реакции могут быть превращены в полиарилзамещенные фенолы.

Для анализа влияния структуры мостика в ди- и триарилэтенах на ряде полученных соединений была проведена реакция восстановления карбонильной группы. Подходящим реагентом для восстановления оказался триэтилсилан в присутствии трифторметансульфоновой кислоты, применение данного реагента позволяет гетероциклическим фрагментам оставаться неизменными в ходе реакции.



Таким образом, в диссертационной работе Львова А. Г. проведен большой объем синтетических работ, результатом которой является около 50-ти новых синтезированных соединений. Разнообразные по структуре синтезированные соединения убедительно доказывает, что предложенные в ходе диссертационной работе методы действительно являются удобными и эффективными. Важным обстоятельством данных исследований является то, что автору диссертационной работы удалось предложить метод восстановления уже готовых фотохромных систем.

Спектрофотометрические исследования проведены для всех полученных соединений. Это огромный объем работы по определению всех важных характеристик фотохромов – оптические спектры, термическая стабильность, квантовые выходы прямой и обратной фотохромной реакций. Полученный массив данных позволяет выявить влияние различных типов структурных фрагментов в молекуле на проявляемые фотохромные свойства. На основе полученных данных удалось проследить влияние природы гетероциклического фрагмента на термическую стабильность фотохромов. Так, для соединений, содержащих фрагмент оксазолила, значения термической стабильности имели наибольшее значение. Интересным представляется обнаруженный факт влияния внутримолекулярной водородной связи на увеличение квантового выхода прямой реакции окрашивания соединения.

Несомненным достижением диссертационной работы является обнаруженная новая фотоперегруппировка диарилэтенон, содержащих оксазольную и фенильную группы. Перегруппировка представляется как синтетический метод получения конденсированных ароматических производных.

Диссертационная работа выполнена на высоком современном уровне. В ней использован широкий круг физико-химических методов исследования, таких как двумерная ЯМР-спектроскопия, УФ-спектрометрия, уместно использованы квантово-

химические расчеты. Предложен интересный метод определения экстинкции поглощения соединений при совместном использовании УФ- и ЯМР-спектроскопии.

Структуры всех целевых продуктов, полученных в диссертационной работе, а также промежуточных соединений надежно установлены с использованием совокупности физико-химических методов анализа.

Литературный обзор отвечает теме диссертационной работе и посвящен описанию структурных факторов, влияющих на фотохромные характеристики диарилэтанов. Уделено также внимание и известным к настоящему времени методам построения циклопентенов.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако можно сделать следующие замечания.

1. Чем обусловлены умеренные выходы в синтезе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов (таблица 4)?
2. В диссертационной работе проведены исследования по спектрально-кинетическим характеристикам полученных соединений, в основном, в ацетонитриле. Почему выбран такой растворитель? Известно, что фотохромные соединения обычно изучают в толуоле, поскольку характеристики фотохромов в данном растворителе близки к полимерным материалам. А для биологических применений подходящим является вода.
3. В работе предложен метод измерения экстинкции фотохромов на основе данных УФ- и ЯМР-спектроскопии. А проверялся ли данный метод на соединениях, для которых значения экстинкции известны?
4. При проведении фотоперегруппировки оксазол-содержащих диарилэтанов образуются производные нафталинов, которые должны демонстрировать хорошие



флуоресцентные характеристики. Не была ли замечена флуоресценция продуктов перегруппировки?

5. Не очень понятно, что имеет в виду автор, когда пишет о разработке соединений с низкой термической стабильностью. Те данные, которые представлены в таб. 10, говорят о высокой термической стабильности всех полученных соединений. Известно, что типичные T-фотохромы (спиронафтоксазины, хромены) имеют значения  $\tau_{1/2}$ , равное микро- и наносекундам.

6. Что такое «корреляция между структурой и эксплуатационными свойствами» (автореферат)? Структура может коррелировать со свойствами молекулы. А свойства молекулы уже определяют круг возможных применений.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке доступных методов синтеза разнообразных производных 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов, 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов, 2,3,5-триарилзамещенных циклогекс-2-ен-1-онов, демонстрирующих хороший уровень фотохромных характеристик.

С результатами работы следует ознакомить химиков, работающих с фотохромными соединениями в МГУ, НИОПИК, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском Университете, Ростовском Государственном Университете, Институтах органической химии в Москве и Екатеринбурге.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на российских и международной конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 3 опубликованных статьях.

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам работа Львова А. Г. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней»,

утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор Андрей Геннадьевич Львов заслуживает присуждения ему ученой степени "кандидат химических наук" по специальности 02.00.03. - Органическая химия.

Заведующая лабораторией  
фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС  
Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор



О. А. Федорова

Почтовый адрес  
составителя: 119991, ГСП-1, Москва, В-334 ул Вавилова,  
д.8  
Телефон: 8-(499)-135-92-80  
Адрес электронной  
почты: fedorova@ineos.ac.ru  
Наименование  
организации: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н.Несмеянова Российской академии  
наук (ИНЭОС РАН)

Должность:

Заведующая лабораторией



**ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН**

