

## Сведения об официальном оппоненте

1. Ф.И.О. оппонента: **Травень Валерий Федорович**
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) Traven, V. F., Ivanov, I. V., Dolotov, S. M., Kobeleva, O. I., Valova, T. M., Barachevsky, V. A. Aryl(hetaryl)pyrazolines as new photoacid generators for optical information recording // *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**. – V. 295. – P. 34-39.
  - 2) Bochkov, A. Y., Akchurin, I. O., Dyachenko, O. A., Traven, V. F. NIR-fluorescent coumarin-fused BODIPY dyes with large Stokes shifts // *Chem. Commun.* **2013**. – V. 49. – P. 11653-11655.
  - 3) Traven, V. F., Bochkov, A. Y. Synthesis and photochromism of aryl(heteroaryl)- and diheteroarylethenes - coumarin derivatives // *Heterocycl. Commun.* **2013**. – V. 19. – P. 219-238.
  - 4) Bochkov, A. Y., Krayushkin, M. M., Yarovenko, V. N., Barachevsky, V. A., Beletskaya, I. P., Traven, V. F. Synthesis of 3-(5-methylthiophen-2-yl)coumarins and their photochromic diheteroarylene derivatives // *J. Heterocyclic Chem.* **2013**. – V. 50. – P. 891-898.
  - 5) Ivanov, I. V., Dolotov, S. M., Kobeleva, O. I., Valova, T. M., Barachevsky, V. A., Traven, V. F. Photoactivation of fluorescence of rhodamine dyes in the presence of haloalkanes // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013**. – V. 62. – P. 1195-1200.
  - 6) Traven, V. F., Kondratova, N. A., Posina, M. I., Solov'eva, N. P., Savelyev, O. U. Opening of furanone ring of 2,3-dihydrofuro[3,2-c]coumarin-3-one derivatives by arylhydrazines // *Heterocycl. Commun.* **2012**. – V. 18. – P. 1-5.
  - 7) Kovalska, V. B., Volkova, K. D., Manaev, A. V., Losytsky, M. Y., Okhrimenko, I. N., Traven, V. F., Yarmoluk, S. M. 2-Quinolone and coumarin polymethines for the detection of proteins using fluorescence // *Dyes Pigm.* – **2010**. – V. 84. – P. 159-164.
  - 8) Traven, V. F., Ivanov, I. V., Lebedev, V. S., Solov'eva, N. P., Polshakov, V. I., Kazheva, O. N., Alexandrov, G. G., Dyachenko, O. A. *Z/E* (C=C)-isomerization and fluorescence modulation of imines of 7-*N,N*-dialkylamino-4-hydroxy-3-formylcoumarins in organic solvents // *Heterocycl. Commun.* **2010**. – V. 16. – P. 257-260.
  - 9) Traven, V. F., Bochkov, A. Y., Krayushkin, M. M., Yarovenko, V. N., Barachevsky, V. A., Beletskaya, I. P. Novel photochromic 3-(3-coumarinyl)-4-(3-thienyl)maleic acid cyclic derivatives // *Mendeleev Commun.* – **2010**. – V. 20. – P. 22-24.
  - 10) Kondratova, N. A., Solov'eva, N. P., Akchurin, I. O., Traven, V. F. Structure and solvatochromic properties of the azo coupling products of 2,3-dihydrofuro[3,2-c]coumarin-3-one // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**. – V. 59. – P. 967-973.
4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»**
5. Занимаемая должность: **Руководитель ВХК РАН, профессор**

## Отзыв официального оппонента

по диссертационной работе Львова Андрея Геннадьевича

на тему

### **«СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

### **ДИАРИЛЭТЕНОВ АЗОЛЬНОГО РЯДА»,**

представленной на соискание

ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.03 – органическая химия

#### **Актуальность работы**

Актуальность темы представленной диссертационной работы определяется практическими приложениями химии фотохромных диарилэтенон, поскольку эти соединения являются перспективными соединениями для создания на их основе фоточувствительных и фотоуправляемых материалов различного практического назначения, в частности, молекулярных систем хранения информации нового поколения и молекулярных переключателей. Традиционно в качестве заместителей в этих соединениях присутствуют фрагменты тиофена или бензотиофена. Однако в последнее время активно синтезируются и изучаются этены, содержащие в качестве заместителей фрагменты азолов, прежде всего, тиазола и оксазола, которые показали ряд преимуществ по сравнению с тиофеновыми аналогами. Предпринятое диссертантом исследование по синтезу и исследованию фотохимических свойств дигетарилэтенон азольного ряда следует признать вполне своевременным.

#### **Общая структура работы**

Диссертация изложена на 196 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 254 наименования. Диссертация содержит 81 схему, 10 таблиц и 70 рисунков.

#### **Литературный обзор**

Литературный обзор диссертации весьма обстоятелен; он изложен на 60 страницах и содержит обсуждение 228 литературных источников. В обзоре квалифицированно обсуждены корреляции «структура – свойство» для фотохромных диарилэтенон, а также



известные из литературы схемы синтеза замещенных 2-циклопентен-1-онов. При этом дана критическая оценка полученным ранее результатам. По глубине содержания и полноте охвата литературных источников представленный текст литературного обзора вполне может быть рекомендован для публикации в качестве самостоятельного труда.

### Научная новизна

В области синтеза перед диссертантом была поставлена задача – получить новые дигетарилэтены, отличающиеся высокими квантовыми выходами фотоиндуцируемых реакций циклизации и значениями термической устойчивости циклических форм. Как показали проведенные автором квантовохимические расчеты, наиболее перспективными следует считать этены с азольными (оксазол, тиазол) заместителями у двойной связи. Следует сразу подчеркнуть, что эта синтетическая задача автором выполнена более, чем успешно.

Целевые этены были синтезированы по трем синтетическим схемам: схема А - синтез 2,3-дигетарилциклопент-2-ен-1-онов **IIIa** и 1,2-дигетарилциклопентенов **IV** по схеме, в которой ключевой стадией является алкилирование натриевой соли кетозэфиров бромкетонами **2** с дальнейшей циклизацией и декарбоксилированием; схема В - синтез 2,3,4-тригетарилциклопент-2-ен-1-онов по реакции Назарова; схема С - синтез дигетарилэтененов с шестичленным «мостиком», включающий в качестве ключевой стадии циклизацию по Робинсону реакцией кетозэфира с аналогами халконов.

При реализации схемы А автор применил ранее разработанную в лаборатории проф. Краюшкина схему для получения этенов с фрагментами тиофена и бензотиофена. И хотя высоких выходов достигнуть не удалось, в целом схема оказалась универсальной, поскольку на ее основе автором получен широкий ряд симметричных и несимметричных фотохромных дигетарилэтененов.

Для построения циклопентенового кольца, содержащего гетероциклические заместители, диссертант применил реакцию Назарова. И хотя эта реакция известна, для производных изученных в работе гетаренов она никем ранее не применялась. Диссертант изучил значительный ряд катализаторов – кислот Льюиса. Оптимальным найден тетрахлорид олова; при этом выходы сильно зависят от гетарена, что автор вполне логично объясняет предложенной схемой протекания реакции.

Наконец, для синтеза циклогексенов, содержащих гетарильные заместители у двойной связи, успешно применена циклизация по Робинсону в ходе реакций соответствующих кетозэфиров с гетероциклическими аналогами халконов. По спектрам ЯМР (два набора сигналов в  $^1\text{H}$  спектрах и один набор сигналов  $^{13}\text{C}$  спектрах) диссертант успешно разобрался и с примерами, в которых образуются диастереомеры.

Важными представляются и другие достижения диссертанта.



1. Развита эффективный подход к синтезу полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе замещенных циклогексенонов – продуктов конденсации по Робинсону.
2. Исследованы спектрально-кинетические закономерности для широкого ряда фотохромных дигетарилэтенон на основе различных азолов и установлены корреляции между структурой и важными фотопереключаемыми характеристиками.
3. Наконец, главное украшение работы - обнаружена новая фотоперегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков оксазолильный и фенильный, и на ее основе разработан альтернативный метод синтеза полиароматических соединений, включая производные нафталина. Установлено определенное влияние строения этенового мостика на ход перегруппировки.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации новых соединений диссертант грамотно применил комплекс физико-химических методов - спектроскопию ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ. Успешно применены двумерные методики ЯМР.

### **Практическая значимость**

Практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что синтезирован широкий ряд новых дигетарилэтенон на основе азолов с высокими квантовыми выходами прямой и обратной реакций, которые представляют интерес в качестве эффективных фотопереключателей для биологических исследований.

### **Замечания**

По работе имеется ряд замечаний.

1. Название диссертации «Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда» представляется не вполне точным. Во-первых, целевые соединения являются производными не аренов, а гетаренов, т.е. гетероциклических соединений. Кстати, и по всему тексту фрагменты оксазола, имидазола, тиазола, пиразола автор неточно называет арильными группами. Во-вторых, автор, конечно, измерил ряд спектральных свойств полученных соединений (их ИК-спектры, спектры ЯМР, УФ спектры). Но эти спектры представляют, по-существу, рутинный материал, не столь принципиально важный, чтобы отражать его в названии. А вот одна из «изюминок» работы – открытая авторами новая фотоперегруппировка никак не представлена в



названии. Название «Синтез и фотохимические превращения дигетарилэтиенов азольного ряда» точнее отражало бы содержание исследования.

2. Поскольку одной из главных задач диссертационной работы явился синтез дигетарилэтиенов, отличающихся различной стабильностью фотоиндуцированных форм, синтетической части работы автор предпосылает результаты квантово-химических расчетов энергий ароматической стабилизации гетареновых фрагментов. На мой взгляд, автор избрал при этом не очень удачную модельную реакцию (табл. 3 в диссертации и табл. 1 в автореферате). Потеря ароматичности гетероарена в этой реакции сопровождается 1,3-сдвигом Н-атома, в то время как образование фотоиндуцированной формы при электроциклизации дигетарилэтиенов аналогичные сдвиги Н атомов исключены.
3. Грамотное измерение квантовых выходов фотохимических реакций не является тривиальной задачей. Автор измерил квантовые выходы реакций циклизации многих дигетарилэтиенов и соответствующих обратных реакций. К сожалению, в экспериментальной части дано чрезмерно лаконичное описание примененных методик. Ничего не говорится, консультировался ли диссертант по этому вопросу со специалистами в области фотохимии. Это замечание, кстати, относится и к квантово-химическим расчетам, которые проведены на высоком уровне современным методом DFT с применением базиса B3LYP/6-31G(d).
4. В целом, представленная диссертационная работа оформлена тщательно, а структуры полученных соединений сомнений не вызывают. Вместе с тем, в оформлении имеются некоторые недостатки: например, для соединений **16c**, **57d**, **58c**, **58e** числа протонов по спектрам ЯМР не совпадают с числами Н атомов в молекулярных формулах. Например, в соединении **58e** по сигналам спектра должно присутствовать 19 Н-атомов, а в молекулярной формуле их всего 14. Видимо, эти издержки следует отнести к проблемам оформления, поскольку масс-спектры высокого разрешения идеально соответствуют предлагаемым структурам.

Следует подчеркнуть, что высказанные замечания касаются лишь оформления и обсуждения результатов работы, но не ставят под сомнение основные выводы исследования.

### Заключение

В диссертационной работе А.Г. Львова развито новое направление - синтез и изучение фотохимических свойств диарилэтиенов азольного ряда. По своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости

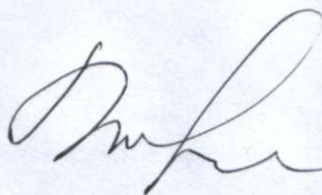


полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. В работе детально разработаны новые методы синтеза и изучены фотохимические свойства диарилэтен-азольного ряда. Автор работы, Львов Андрей Геннадьевич достоин присуждения искомой степени по специальностям 02.00.03 – органическая химия.

Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают основные результаты исследования.

Заслуженный деятель науки РФ,

профессор



В. Ф. Травень

Почтовый адрес

составителя:

125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9

Телефон:

8-(499)-978-94-07

Адрес электронной

почты:

valerii.traven@gmail.com

Наименование

организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» (РХТУ)

Должность:

Руководитель ВХК РАН, д.х.н., профессор

Подпись В. Ф. Травеня заверяю,

Ученый секретарь Российского химико-

технологического Университета

имени Д. И. Менделеева



Гусева Татьяна Валериановна