

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращенное наименование организации: **Научно-исследовательский институт физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» (НИИ ФОХ ЮФУ)**
 2. Место нахождения: **г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2**
 3. Почтовый адрес: **344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2**
 4. Список публикаций сотрудников организации по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):
 - 1) Verbitskiy E. V., Cheprakova E. M., Subbotina J. O., Schepochkin A. V., Slepukhin P. A., Rusinov G. L., Charushin V. N., Chupakhin O. N., Makarova N. I., Metelitsa A. V., Minkin V. I. Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells // *Dyes Pigm.* **2014.** – V. 100. – P. 201-214.
 - 2) Chernyshev A. V., Dorogan I. V., Voloshin N. A., Metelitsa A. V., Minkin V. I. Spectroscopic, photochromic and kinetic properties of 5'-benzothiazolyl derivatives of spiroindolinaphthopyrans: An experimental and theoretical study // *Dyes Pigm.* **2014.** – V. 111. – P. 108-115.
 - 3) Shepelenko E. N., Makarova N. I., Karamov O. G., Dubonosov A. D., Podshibakin V. A., Metelitsa A. V., Bren' V. A., Minkin V. I. Synthesis and photochromic properties of asymmetric dihetarylethenes based on 5-methoxy-1,2-dimethylindole and 5-(4-bromophenyl)-2-methylthiophene // *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014.** – V. 50. – P. 932-940.
 - 4) Metelitsa A. V., Coudret C., Micheau J. C., Voloshin N. A. Quantitative investigations of thermal and photoinduced J- and H-aggregation of hydrophobic spirooxazines in binary solvent through UV/vis spectroscopy // *RSC Adv.* **2014.** – V. 4. – P. 20974-20983.
 - 5) Makarova N. I., Shepelenko E. N., Karamov O. G., Metelitsa A. V., Bren' V. A., Minkin V. I. Synthesis and photochromic and fluorescence properties of 3-(1-benzyl-5-methoxy-2-methylindolyl)-4-thienyl-substituted furan(pyrrole)-2,5-diones // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014.** – V. 63. – P. 109-114.
 - 6) Makarova N. I., Shepelenko E. N., Metelitsa A. V., Bren' V. A., Minkin V. I. Novel asymmetric dihetarylethenes derived from *N*-isopropylindole and thiophene: synthesis and photochromic properties // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2013.** – V. 62. – P. 2424-2429.
 - 7) Zakharova M. I., Coudret C., Pimienta V., Micheau J. C., Sliwa M., Poizat, O., Buntinx G., Delbaere S., Vermeersch G., Metelitsa A. V., Voloshin N., Minkin V. I. Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiroopyran dye: application to the Co(II) - spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system // *Dyes Pigm.* **2011.** – V. 89. – P. 324-329.
 - 8) Karamov O. G., Rybalkin V. P., Makarova N. I., Metelitsa A. V., Kozyrev V. S., Borodkin G. S., Popova L. L., Bren' V. A., Minkin V. I. Synthesis and photochromic properties of *N*²-alkyl-5-furyl-4-thienylpyridazinones // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011.** – V. 60. – P. 168-174.
 - 9) Metelitsa A. V., Rybalkin V. P., Makarova N. I., Levchenko P. V., Kozyrev V. S., Shepelenko E. N., Popova L. L., Bren' V. A., Minkin V. I. Synthesis and photochromic properties of novel nonsymmetric dihetarylethenes based on benzindole and thiophene // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010.** – V. 59. – P. 1639-1644.
 - 10) Zakharova M. I., Coudret C., Pimienta V., Micheau J. C., Delbaere S., Vermeersch G., Metelitsa A. V., Voloshin N., Minkin V. I. Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors // *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010.** – V. 9. – P. 199-207.
 5. Телефон: +7(863)297-5189
- Адреса электронной почты: ipoc@ipoc.sfedu.ru; ipoc@ipoc.rsu.ru; сайт организации: <http://www.ipoc.sfedu.ru>

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Большая Садовая ул., д. 105/42, г. Ростов-на-Дону, 344006
Тел. +7(863)305-19-90, 263-31-58, 263-84-98, факс: 263-87-23;
e-mail: info@sfedu.ru; <http://www.sfedu.ru>

25.11.2014

№ 203.04-19/1503

На № _____

от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор ЮФУ по
организации научной и
проектно-инновационной
деятельности



И.К.Шевченко

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Львова Андрея Геннадьевича на тему: «Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 –органическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Фотохромизм, как явление обратимого фотоиндуцированного структурного изменения молекулярных систем, представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения, что не в малой степени обусловлено эволюционным развитием биологических объектов, в такие жизненно важные функции которых, как зрение и фотосинтез природа “включила” фотохромные циклы.

С другой стороны, всплески повышенного внимания к фотохромным соединениям связаны с возникающими возможностями их практического применения. Так было в конце 50-х, начале 60-х годов 20-го столетия, когда для защиты органов зрения и агрономических культур от повышенного светового излучения, были разработаны фотохромные линзы и агропленки. Так было и в последние годы, когда были получены реверсивные материалы для оптической записи информации.

Однако фотохромизм обладает существенно большим потенциалом, который может быть реализован уже в ближайшем будущем, благодаря бурному развитию информационных, химических и биотехнологий. В последние годы отмечается

значительный интерес к синтезу и исследованию фотохромных превращений молекул органических соединений различных классов, в том числе, диарилэтенон. Эти соединения наряду с высокими значениями квантовых выходов фотопревращений, демонстрируют высокую термическую стабильность изомерных форм, а так же устойчивость к фотодеградации. Безусловно, большое внимание к диарилэтенам продиктовано новыми перспективными направлениями применения, такими, как молекулярные переключатели, оптическая молекулярная память, молекулярные системы с фотопереключаемой магнитной функцией, субдифракционная микроскопия и др.

Диссертационная работа Львова А.Г. посвящена разработке нового класса диарилэтенон азольного ряда (оксазолов, тиазолов, пиразолов и имидазолов) и определению структурных корреляций их спектрально-кинетических свойств.

К числу поставленных в работе задач относятся разработка эффективных методов синтеза азолсодержащих диарилэтенон с различными этеновыми «мостиками», исследование их направленной химической модификации, изучение спектрально-кинетических свойств полученных диарилэтенон и установление взаимосвязи между строением диарилэтенон и их спектрально-кинетическими характеристиками.

Таким образом, тема диссертационного исследования Львова А.Г. является актуальной как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

Структура диссертации традиционна и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы и приложения.

Во введении дано представление о предмете изучения, обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи.

Литературный обзор отвечает теме диссертации. В первой части проанализированы литературные данные, относящиеся к фотохромным свойствам широкого структурного ряда диарилэтенон. Представлены сведения об установленных закономерностях влияния структуры диарилэтенон на спектрально-абсорбционные свойства изомерных форм, кинетику темнового процесса

рециклизации, квантовые выходы фотореакций окрашивания и обесцвечивания. Вторая часть - посвящена обзору методов синтеза замещенных циклопентен-2-ен-1-онов - реакциям Назарова, Пианцателли, Посона-Кханда и др. Детальное рассмотрение литературных источников позволило выявить перспективное направление для решения проблемы синтеза оптимальных для данных применений фотохромов, связанное с получением диарилэтенон на основе азолов в качестве арильных остатков и циклоалкенов в качестве этеновых "мостиков". Наиболее перспективными методами синтеза замещенных циклопентенон являются - метод на основе алкилирования этил 4-арил-3-оксобутаноатов 2-бром-1-арилэтанонами и реакция Назарова.

В экспериментальной части приводятся достаточно подробные методики синтезов, осуществлённых автором. Для решения круга вопросов, поставленных в диссертации, автор удачно использовал комплекс современных экспериментальных методов исследования, к числу которых относятся ЯМР-, масс-, ИК-, абсорбционная спектроскопия, элементный анализ, а также квантово-химическое моделирование. Это, с одной стороны, позволяет констатировать адекватность примененных методов поставленным в работе задачам, а с другой свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Обсуждение результатов включает описание дизайна и синтеза азолсодержащих диарилэтенон, а также представляет результаты исследования их фотохромных свойств.

Обсуждение начинается с квантово-механических расчетов, которые показали, что введение оксазола и тиазола должно увеличивать термическую стабильность диарилэтенон по сравнению с производными тиофена, а использование имидазола и пиразола в качестве арильных остатков должно приводить к термически нестабильным фотохромам. Эти результаты, а также возможность варьирования структуры выбранных в качестве этеновых "мостиков" производных 5- и 6-членных карбоциклических систем позволили сформулировать основной принцип стратегии синтеза, состоящий в создании эффективных и удобных методов получения рядов

структурно близких диарилэтенов для установления корреляций между их структурой и фотохромными свойствами.

Обращает на себя внимание большой объем синтетической работы, проведенной автором – получено более 60 целевых диарилэтенов.

Широкий ряд неизвестных ранее симметричных и несимметричных диарилциклопентенонов на основе азольных гетероциклов получен в две стадии. На первой стадии осуществлено С-алкилирование кетоэфиров 2-бром-1-арилэтанолами, на второй – гидролиз этоксикарбонильной группы, циклизация приводящая к циклопентеноному циклу и декарбоксилирование.

Синтез 2,3,4-триарилциклопент-2-ен-1-онов осуществлен для введения дополнительной ароматической группы, влияние которой на геометрию молекулы должно привести к увеличению квантового выхода фотоциклизации. Конденсацией кетоэфиров с соответствующим альдегидом получены дивенилкетоны, дальнейшая циклизация которых в условиях реакции Назарова приводит к циклопентенонам. При кипячении последних в водном этаноле в присутствии гидроксида калия или концентрированной соляной кислоте образуются целевые триарилциклопентеноны.

Разработан универсальный метод получения 2,3,5-триарилциклогекс-2-ен-1-онов. Фотохромные диарилэтены на основе производных циклогексенона получены по реакции Робинсона между замещенными кетонами и халконами. Как было установлено лучшие результаты достигаются при проведении реакции в водном этаноле в присутствии гидроксида калия

Предложен эффективный синтетический протокол для синтеза ранее неизвестных полиарилзамещенных фенолов, которые были получены бромированием триарилциклогексенонов бромидом меди в изоамиловом спирте с последующей обработкой получающегося бромкетона пиридином.

Синтез диарилэтенов на основе циклоалкенов был произведен восстановлением карбонильной группы циклопентенонового и циклогексенонового фрагментов реакцией ионного гидрирования триэтилсиланом в присутствии трифторметансульфокислоты.

Исследование фотохромных свойств полученных диарилэтенон позволило установить влияние таких структурных факторов, как изомерия нециклических форм несимметричных диарилэтенон, природа азольных гетероциклических фрагментов, природа заместителей в азольном остатке, структура этенового фрагмента.

Следует отметить усилия автора, предпринятые для определения молярных коэффициентов экстинкции окрашенных форм термически стабильных диарилэтенон, знание которых необходимо для получения квантовых выходов фотопревращений.

Представляет интерес, обнаруженная автором фотоперегруппировка несимметричных диарилэтенон с оксазолильным и фенильным остатками. Облучение растворов диарилэтенон приводит к характерной циклизации, а далее происходят сигматропные [1,9] и [1,3] последовательные сдвиги, приводящие к образованию дигидронафталина и последующему раскрытию оксазолинового цикла с образованием амида.

Изучение термической стабильности фотоиндуцированных форм диарилэтенон показало хорошую корреляцию экспериментальных результатов с данными квантово-химических расчетов. Введение оксазолила вместо тиенила приводит к увеличению термической стабильности, а включение азольных заместителей с более высокой энергией ароматической стабилизации ее понижает.

Существенным достижением работы следует считать определение квантовых выходов фотореакций окрашивания и обесцвечивания полученных диарилэтенон, позволившее установить влияние их структуры на эффективность фотопревращений.

Все вышеперечисленное не оставляет сомнений в новизне результатов и высоком научном уровне диссертации. Практическая значимость работы также несомненна - разработаны методики синтеза и получены более 60 образцов новых фотохромных диарилэтенон на основе азолов, продемонстрировавших свойства эффективных фотопереключателей, пригодных для использования в реверсивных

материалах для оптической записи информации, а также в качестве молекулярных переключателей широкого спектра применения.

Можно констатировать, что Львовым Андреем Геннадьевичем выполнено интересное и законченное исследование, связанное с синтезом и изучением фотохромных свойств диарилэтенон азольного ряда. Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений. В диссертационной работе предложены методы синтеза широких серий новых диарилэтенон азольного ряда. В результате спектрально-кинетических исследований автором были установлены структурные корреляции фотохромных свойств полученных соединений.

У ведущей организации нет принципиальных возражений, затрагивающих существо настоящей работы. Однако при прочтении диссертации возникает ряд замечаний.

1. Одна из важнейших характеристик фотохромных соединений, при обсуждении вопроса об их использовании в тех или иных целях, является устойчивость к фотодegradации, поэтому следовало оценить ее хотя бы для отдельных представителей синтезированных рядов диарилэтенон.
2. Нумерация глав должна быть выполнена арабскими цифрами.
3. По тексту диссертации имеется разбиение на подразделы, которое не отражено в оглавлении (II.1.1., II.1.2., и т.д.).
4. В “Экспериментальной части” (стр. 112) указано: “Спектры поглощения и **флуоресценции** регистрировались на ...” , однако в работе спектры флуоресценции не обсуждаются.
5. Опечатки: на схеме 65 (стр. 70) вместо R^1 и R^2 должно быть Ar^1 и Ar^2 ; рисунок 16 (стр. 18), структура 52 – в структуре используется Ar , а в расшифровке R .

Указанные замечания не снижают ценности работы и не влияют на её положительную оценку.

Результаты исследования А.Г. Львова в рамках диссертации представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза и исследования органических фотохромных соединений и могут быть рекомендованы к использованию в Центре фотохимии РАН, Институте проблем химической физики

РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте химической кинетики и катализа СО РАН, на химических факультетах МГУ им. М.В.Ломоносова, Санкт-Петербургского технологического университета в Московском государственном университете тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова и Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на пяти российских и одной международной конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 3-х опубликованных статьях. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Заключение по работе

Таким образом, диссертационная работа А.Г. Львова по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденного постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, Львов Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на заседании отдела Строения и реакционной способности органических соединений НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (протокол № 6/14 от 17 ноября 2014 г.).

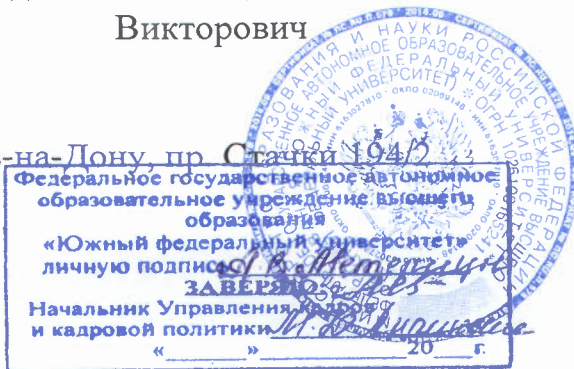
Ф.И.О. составителя:



д.х.н. Метелица Анатолий
Викторович

Почтовый адрес:
Телефон:

344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/2
(863)2975189



Адрес электронной
почты:

met@ipoc.sfedu.ru

Наименование
организации:

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования “Южный федеральный
университет”

Должность:

директор НИИ физической и органической химии
Южного федерального университета