

ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.01

К заседанию совета 9 декабря 2014 г., протокол № 15

по защите кандидатской диссертации Львовым Андреем Геннадьевичем

по специальности 02.00.03 – органическая химия

№ п/п	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание, шифр специальности	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1	Егоров Михаил Петрович председатель	академик РАН 02.00.03		
2	Никишин Геннадий Иванович заместитель председателя	чл.-корр. РАН 02.00.03		
3	Родиновская Людмила Александровна ученый секретарь	д.х.н. 02.00.03		
4	Беленький Леонид Исаакович	д.х.н. 02.00.03		
5	Бовин Николай Владимирович	д.х.н. 02.00.10		
6	Бубнов Юрий Николаевич	академик РАН 02.00.03		
7	Веселовский Владимир Всеволодович	д.х.н. 02.00.10		
8	Громов Сергей Пантелеймонович	чл.-корр. РАН 02.00.03		
9	Дильман Александр Давидович	д.х.н. 02.00.03		
10	Злотин Сергей Григорьевич	д.х.н. 02.00.03		
11	Иоффе Сема Лейбович	д.х.н. 02.00.03		
12	Книрель Юрий Александрович	д.х.н. 02.00.10		
13	Краюшкин Михаил Михайлович	д.х.н. 02.00.03		
14	Махова Нина Николаевна	д.х.н. 02.00.03		
15	Нифантьев Николай Эдуардович	чл.-корр. РАН 02.00.10		
16	Петросян Владимир Анушаванович	д.х.н. 02.00.03		
17	Пивницкий Казимир Константинович	д.х.н. 02.00.10		
18	Ракитин Олег Алексеевич	д.х.н. 02.00.03		
19	Семёнов Виктор Владимирович	д.х.н. 02.00.03		
20	Смит Вильям Артурович	д.х.н. 02.00.03		
21	Тартаковский Владимир Александрович	академик РАН 02.00.03		
22	Томилов Юрий Васильевич	д.х.н. 02.00.03		
23	Усов Анатолий Иванович	д.х.н. 02.00.10		
24	Хомутов Алексей Радиевич	д.х.н. 02.00.10		

Ученый секретарь совета

д.х.н. Л.А. Родиновская
ученый секретарь ИОХ РАН



д.х.н. Л.И. Короткий

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 002.222.01

при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

от 9 декабря 2014 г.

Председатель: академик РАН Егоров М.П.

Ученый секретарь: д.х.н. Родиновская Л.А.

На заседании Совета присутствуют следующие члены Совета:

1.	Егоров М.П.	академик	02.00.03
2.	Никишин Г.И.	чл.-корр. РАН	02.00.03
3.	Родиновская Л.А.	д.х.н.	02.00.03
4.	Беленький Л.И.	д.х.н., проф.	02.00.03
5.	Бубнов Ю.Н.	академик	02.00.03
6.	Веселовский В.В.	д.х.н., проф.	02.00.10
7.	Дильман А.Д.	д.х.н.	02.00.03
8.	Злотин С.Г.	д.х.н., проф.	02.00.03
9.	Иоффе С.Л.	д.х.н., проф.	02.00.03
10.	Книрель Ю.А.	д.х.н., проф.	02.00.10
11.	Краюшкин М.М.	д.х.н., проф.	02.00.03
12.	Махова Н.Н.	д.х.н., проф.	02.00.03
13.	Нифантьев Н.Э.	чл.-корр. РАН	02.00.10
14.	Петросян В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
15.	Пивницкий К.К.	д.х.н., проф.	02.00.10
16.	Ракитин О.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
17.	Семенов В.В.	д.х.н.	02.00.03
18.	Смит В.А.	д.х.н., проф.	02.00.03
19.	Томилов Ю.В.	д.х.н., проф.	02.00.03
20.	Усов А.И.	д.х.н., проф.	02.00.10
21.	Хомутов А.Р.	д.х.н.	02.00.10

Академик Егоров М.П.: Доброе утро, уважаемый коллеги! У нас есть кворум, и мы приступаем к заседанию диссертационного совета. Защищает кандидатскую диссертацию **Андрей Геннадьевич Львов**, тема – **«Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда»**. Научный руководитель: доктор химических наук Ширинян Валерик Зармирович. Официальные оппоненты: профессор Травень Валерий Федорович (РХТУ) и профессор Федорова Ольга Анатольевна (ИНЭОС РАН). Ведущая организация: Научно-исследовательский институт физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет». Слово предоставляется Родиновской Людмиле Александровне для ознакомления с документами диссертанта.

Д.х.н. Родиновская Л.А.: Читает документы.

Академик Егоров М.П.: Спасибо, есть ли вопросы? Вопросов нет. Андрей Геннадьевич, Вам слово.

Львов А.Г.: Выступает с докладом.

Академик Егоров М.П.: Спасибо, кто хотел бы задать вопросы? Пожалуйста.

Д.х.н. Семенов В.В.: Не могли бы рассказать о роли заместителей в гетероциклических фрагментах при центральной двойной связи, которые наверняка повернуты на некоторый угол относительно циклопентенона. Какая роль этих заместителей (метильных и фенильных) в гетероциклических ядрах, чтобы менять угол разворота или что-то другое? И второй вопрос, может ли влиять угол разворота азольных циклов на циклизацию гексатриеновой системы?

Львова А.Г.: Спасибо. В литературе нет четких данных о влиянии заместителей в этих положениях гетероциклических остатков (5 позиция тиофена и 2 положение азолов) именно на геометрию молекулы. Причина этого заключается в том, что такие заместители расположены относительно далеко от центральной гексатриеновой системы и их влияние может заключаться только в электронно-акцепторных или электронно-донорных, а не стерических эффектах. Теперь, что касается угла разворота между гетероциклическим остатком и циклопентеноном. В литературе нет данных, чтобы заместитель в данном положении гетероцикла влиял на фотохромную реакцию (в частности, квантовый выход) за счет стерического эффекта. Однако в работе 1988 года было показано, что в ряду дифенилциклоалкенов размер карбоцикла «мостика»

оказывает существенное влияние на геометрию молекулы и угол разворота фенильных колец. Увеличение размера циклоалкена приводит к уменьшению планарности молекулы (увеличивается разворот фенилов) и на основе этого был сделан вывод, что это должно приводить к увеличению квантового выхода циклизации диарилэтенов, однако экспериментального подтверждения этому пока нет.

Академик Егоров М.П.: Кто еще хотел бы задать вопросы? Пожалуйста, Геннадий Иванович.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Прекрасная работа и доклад вы сделали хорошо. Вы утверждаете, что фотохромные соединения перспективны для получения фотоактивных материалов, которые можно использовать для различных целей. Какие же перспективы данной области, что надо делать, как развивать эту химию? Вот вы ввели азолы вместо тиофена, ну понятно, что это привело к каким-то изменениям в свойствах. Ну а по большому счету? Я не говорю даже о внедрении, а вообще о развитии химии в этом направлении, какие перспективы есть и что нужно делать с вашей точки зрения в данной области химии?

Львов А.Г.: Спасибо за вопрос, Геннадий Иванович. Начну с того, что возможность переключения между состояниями молекулы или материала с помощью неинвазивного, внешнего воздействия света – это уже такая фундаментальная задача, которая многих исследователей не оставляет равнодушными. Пока трудно привести область, где диарилэтены нашли бы реальное применение на практике. Однако фотопереключаемые свойства диарилэтенов широко исследуются в различных областях науки и техники, в первую очередь это материальная химия (фототранзисторы, фотоуправляемые магнетики, микролитография и т.д.) и биология (фотопереключение конформации нуклеиновых кислот и пептидов, фоторегуляция биологической активности и т.д.), поэтому можно ожидать, что в ближайшие годы в одной из этих областей произойдет прорыв и будет найдено практическое применение диарилэтенов, в том числе синтезированных в нашей лаборатории. А что пока надо делать? Задача на сегодняшний день ясна – необходимо синтезировать и исследовать фотохромные свойства различных классов диарилэтенов, устанавливать корреляции между структурой и физико-химическими характеристиками, что позволит проводить направленный синтез фотохромов с улучшенными свойствами, в идеале – с квантовыми выходами фотореакций 100% и заданной термической стабильностью

фотоиндуцированной формы (от миллисекунд до многих лет). Это задача в первую очередь для химиков синтетиков.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: Значит, вместо азолов нужно взять еще какие-нибудь другие заместители?

Львов А.Г.: Как недавно показали японские ученые, количественный квантовый выход прямой фотохромной реакции вполне достижим в случае азолзамещенных диарилэтепов, поэтому вполне реально получение фотохрома с улучшенными свойствами, на основе именно данного класса соединений.

Академик Егоров М.П.: Спасибо. У меня есть вопрос. Скажите, вот вы изучаете фотохромные превращения как модель для элементов оптической памяти. Но фотохромизм – это запись и стирание, а за считывание информации отвечает флуоресценция. Конкретно в ваших соединениях, различается ли флуоресценция разных форм, есть ли шанс, потом их использовать для считывания? Без этого нет смысла их использовать в устройствах оптической памяти.

Львов А.Г.: Вы совершенно правы. Но разработка фотохромов для оптической памяти не была целью нашей работы. Нашей целью была разработка методов синтеза и установление корреляций между структурой и свойствами. В ранних работах нашей лаборатории подобные задачи ставились и были разработаны фотопереклюаемые флуоресцентные системы на основе диарилэтепов, обладающие высоким потенциалом для создания на их базе устройств с неdestructивным считыванием информации. Что касается наших соединений, то да, в ряде случаев была зафиксирована фотоуправляемая флуоресценция, однако это не вошло в данный доклад.

Академик Егоров М.П.: И еще один вопрос, общеобразовательного характера. Вы и ваши коллеги давно изучаете диарилэтепы, спиропираны как модели для элементов оптической памяти. Какие еще классы фотохромных соединений изучаются в настоящее время?

Львов А.Г.: Мы недавно принимали участие в Международном симпозиуме по фотохромизму, и там почти половина докладов была посвящена использованию в различных целях фотохромных азобензолов, что обусловлено в первую очередь, сильным пространственным изменением структуры молекулы в ходе фотохромного превращения.

Академик Егоров М.П.: Еще вопросы? Нет? Тогда предоставляю слово научному руководителю, Шириняну Валерику Зармиковичу.

Д.х.н. Ширинян В.З.: Выступает с отзывом о Львове А.Г. (отзыв прилагается).

Академик Егоров М.П.: Спасибо, мы слушаем отзывы, которые поступили в совет.

Д.х.н. Родиновская Л.А.: Зачитывает выписку из протокола межлабораторного коллоквиума лабораторий № 3 и 22 ИОХ РАН, отзыв ведущей организации и отзывы, поступившие на автореферат диссертации Львова А.Г. (отзывы прилагаются).

Академик Егоров М.П.: Пожалуйста, ответьте на замечания.

Львов А.Г.: В ответ на замечание ведущей организации об отсутствии данных о фотоустойчивости. Проблема увеличения квантовых выходов фотореакций (решаемая в настоящей работе) на самом деле напрямую связана с увеличением фотоустойчивости. Цикличность фотохромов ограничена потому, что поглощаемый молекулой фотон может расходоваться на образование не фотоизомера, а на другие физико-химические процессы, в том числе и на образование побочных продуктов. В случае если квантовый выход фотореакции будет составлять 100%, все фотоны будут расходоваться только на нужную реакцию и цикличность не будет ограничена. С остальными замечаниями ведущей организации я согласен. По замечанию Беликова Михаила Юрьевича я могу сказать, что одной из целей работы было показать, что с помощью введения различных азолов можно понижать или повышать термическую стабильность диарилэтиленов. Эта задача была успешно решена с помощью производных оксазола с одной стороны и имидазола с другой. По этой причине в первой части работы не были рассчитаны инверсные гетероциклы, а далее – не была изучена стабильность ряда диарилэтиленов. С остальными замечаниями М.Ю. Беликова я согласен. По замечаниям Бутина Александра Валериановича могу сказать, что в случае реакции Назарова было зафиксировано образование двух диастереомеров, как и в случае реакции Робинсона. Этот материал не был включен в автореферат, однако представлен в тексте диссертации. Хлороформ в качестве растворителя использовался по той причине, что предварительный ЯМР мониторинг фотоперегруппировки в дейтерированном хлороформе показал практически количественный выход фотопродукта. В то же время, фотоперегруппировка проходит также в ацетонитриле и метаноле, поэтому, на наш взгляд, возможный фотолиз хлороформа не играет

существенной роли. По вопросам Саниной Наталии Алексеевны могу сказать, что для доказательства структур всех полученных соединений вполне достаточно данных ЯМР спектроскопии, включая двумерные эксперименты. Что касается измерения термической стабильности, как я говорил, термическая реакция фотоиндуцированной формы диарилэтенон подчиняется уравнению первого порядка, поэтому, определив константу скорости, можно определить период полупревращения, который и использовался нами как мера стабильности. С замечаниями Плюснина Виктора Федоровича и Шимкина Алексея Алексеевича я согласен.

Академик Егоров М.П.: Спасибо, переходим к обсуждению работы. Я предоставляю слово официальному оппоненту профессору Федоровой Ольге Анатольевне.

Д.х.н., проф. Федорова О.А.: Выступает с отзывом (отзыв прилагается).

Академик Егоров М.П.: Спасибо. Андрей Геннадьевич, вам слово для ответа на замечания оппонента.

Львов А.Г.: Спасибо, Ольга Анатольевна. Во-первых, выходы 2,3-диарилциклопентен-2-ен-1-онов указаны на две стадии – алкилирование и циклизация в циклопентенон. Действительно, в случае азолсодержащих соединений выходы оказались несколько меньше, чем в случае производных тиофена и бензола, что может быть объяснено большим осмолением соединений в довольно жестких условиях циклизации в водно-спиртовом растворе щелочи. Что касается вопроса о выборе растворителя для проведения фотохимических исследований, следует отметить, что ацетонитрил – это довольно удобный растворитель: мало летучий по сравнению с гексаном и менее токсичен, чем толуол, что и обуславливает его частое использование в химии диарилэтенон, судя по литературе. По вопросу о достоверности вычисления экстинкции фотоиндуцированного изомера могу ответить, что один из наших диарилэтенон был изучен в лаборатории фотохимии новосибирского Института химической кинетики и горения под руководством к.ф.м.н. Глебова Евгения Михайловича. Вычисление экстинкции фотоиндуцированной формы с помощью метода кинетических моделей показало значение очень близкое к полученному нами. Продукты фотоперегруппировки не показали сколь-нибудь значительную флуоресценцию, что, по-видимому, связано с наличием электроакцепторных заместителей в нафталиновой системе – карбонильной и амидной групп. Теперь по

вопросу фотохромов Р- и Т-типов. Мы считаем, что в ряду диарилэтенон, для которых является обычной термическая стабильность, исчисляемая годами, достижение стабильности в один день является достаточным для отнесения к Т-типу. С остальными замечаниями Ольги Анатольевны я согласен.

Академик Егоров М.П.: Вторым оппонентом диссертации является профессор Травень. Валерий Федорович, вам слово.

Д.х.н., проф. Травень В.Ф.: Выступает с отзывом (отзыв прилагается).

Академик Егоров М.П.: Спасибо. Андрей Геннадьевич, вам слово для ответа на замечания оппонента.

Львов А.Г.: Спасибо, Валерий Федорович. Мы согласны с замечанием о неудачном использовании словосочетания «спектральные свойства» в названии работы. В то же время, использование термина «диарилэтенон» вместо «дигетарилэтенон» вполне оправдано, поскольку в научной литературе именно первый термин является общепринятым. Для оценки стабильности нами был использован подход, ранее хорошо зарекомендовавший себя в ряду производных тиофена, фурана и пиррола. В ряду диарилэтенон постулирована хорошая корреляция между разницей энергии основного (подчеркну, основного) состояния форм **A** и **B** и термической стабильностью, поэтому и в ряду модельных структур мы можем использовать эту разницу, которая не зависит от пути реакции. С остальными замечаниями Валерия Федоровича я согласен.

Академик Егоров М.П.: Спасибо. Прежде чем мы перейдем к обсуждению, предлагаю избрать счетную комиссию в составе Веселовского Владимира Всеволодовича (председатель), Ракитина Олега Алексеевича и Петросяна Владимира Анушавановича. Если возражений нет, мы ее утверждаем. Теперь перейдем к обсуждению работы. Олег Алексеевич, вам слово.

Д.х.н., проф. Ракитин О.А.: Добрый день. Что бы я хотел сказать об этой работе? Во-первых, я хотел бы сказать об ее месте. Что такое химия дигетарилэтенон? Мы ее видим уже на протяжении лет 20 или больше, и она прошла две стадии. На первой стадии в мире существовали две большие группы, которые занимались диарилэтенон – группа М. Ирие в Японии и группа М.М. Краюшкина в России. Сейчас, просматривая литературу по органической химии в этой области, я нахожу работы ученых Китая, Индии, не считая развитых стран. Это связано с тем, что

данная область уже стала частью классической органической химии. Здесь важно отметить, что Михаил Михайлович и Валерик Зармикович в каждой своей работе находят свое место, и каждый раз они, в отличие от большого количества работ из развивающихся стран, находятся на шаг впереди. Второе, о чем бы я хотел сказать, касается создания конкретных устройств и материалов. Это конечно мечта каждого химика, который работает в такой области. И вот, в данной работе мы видим, на мой взгляд, абсолютно правильное их применение, это замечательная химия, опубликованная в лучших журналах. И в заключении я бы сказал, что работа сделана на самом современном уровне, мне трудно к ней придраться и сделать какие-то критические замечания. Я всячески ее поддерживаю и призываю ученый совет также ее поддержать. Спасибо.

Академик Егоров М.П.: Спасибо, есть ли еще желающие? Пожалуйста, Геннадий Иванович.

Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.: У меня есть одно положительное замечание. Вы знаете, я уже вот как-то привык к тем работам, которые выходят из лаборатории М.М. Краюшкина и перестал, в общем-то, удивляться. Потому-что всегда это что-то новое, всегда немного неожиданное. Но меня здесь удивило больше всего, пожалуй, то, что сделана эта работа целиком в Институте органической химии и не привлекается Центр фотохимии РАН. Меня поразило, что вся физико-химическая часть выполнена без участия этого научного центра, она сделана внутри Института. Пожалуй, впервые это отразилось в диссертации так здорово, и, причем все сделано на хорошем уровне. Это не «самодел», а настоящий физико-химический уровень высокого класса, вот с чем я и поздравляю лабораторию М.М. Краюшкина и диссертанта. За то, что вы сумели подняться немного выше, чем вы были до сих пор. Спасибо, хорошая работа и доклад хороший.

Академик Егоров М.П.: Спасибо, Геннадий Иванович. Предоставляю слово Валерию Александровичу Барачевскому.

К.ф.-м.н. Барачевский В.А.: Вот я тоже очень хотел бы сказать, что я очень рад, что, наконец, в лаборатории Михаила Михайловича начались первичные исследования самих фотохромных соединений, синтезируемых в лаборатории. Это правильное направление и мы об этом мечтали с Михаилом Михайловичем лет десять, но наконец, появились люди, которые это могут делать. Это очень важный момент и это очень

здорово освобождает нас от тех исследований, которые мы должны проводить. Мы должны все-таки искать те применения, которые могут обеспечивать дальнейшие синтетические работы. Я очень рад и это очень важно. И это, по-моему, уже вторая работа, которая вышла из стен лаборатории без нашего участия. Работа выполнена действительно квалифицированно. Я еще раз хотел бы подчеркнуть, что все-таки большая часть работ, которые проводятся в мире и докладываются каждые два года на Международных конференциях по фотохромизму, посвящена диетарилэтенам или диарилэтенам (физикам более привычен сокращенный вариант) и это направление продолжает активно развиваться. То, что сказал Андрей Геннадьевич про азобензолы, то им еще больше лет, как фотохромам им уже лет 80-100. Но каждое применение требует своего подхода. Сейчас я сожалею, что Михаил Михайлович сокращает исследования в области синтеза фотохромных соединений. Это печально, потому что задачи есть, может не с точки зрения новизны синтеза и химических реакций, но потребности, которые сегодня существуют в области диарилэтенон, это увеличить площадь поперечного сечения молекул для обеспечения эффективного двухфотонного возбуждения фотохромного превращения, иначе в оптической памяти делать этим соединениям нечего, второе направление – это функционализация диарилэтенон, поскольку очень активно развивается направление нанофотохромизма. Ну а квалификационная работа замечательная, выполнена на высоком уровне, с чем я и поздравляю автора и его руководителей, и он заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Академик Егоров М.П.: Спасибо! Андрей Геннадьевич, приглашаю вас для заключительного слова.

Львов А.Г.: Выступает с благодарностями.

Академик Егоров М.П.: Предлагаю приступить к голосованию.

После перерыва:

Академик Егоров М.П.: Есть ли замечания по проекту заключения совета? Замечаний нет. Внимание, счетная комиссия докладывает результаты голосования.

Д.х.н., проф. Веселовский В.В.: Позвольте огласить результаты подсчета бюллетеней. На заседание присутствовал 21 член ученого совета, в том числе по профилю диссертации – 15. Роздано бюллетеней – 21, осталось не розданных – 3, в

урне – 21, за присуждение учёной степени – 21, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Академик Егоров М.П.: Есть ли вопросы? Нет. Тогда прошу утвердить результаты счетной комиссии. Спасибо! Таким образом, мы можем поздравить Андрея Геннадьевича с присуждением ему ученой степени кандидат химических науки пожелать дальнейших успехов!

Постановили:

на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны удобные методы синтеза новых классов фотопереключаемых диарилэтенон на основе различных азолов (оксазол, тиазол, пиразол и имидазол), содержащих в качестве этеновых «мостиков» 5- и 6- членные карбоциклические системы и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных фотохромов.

Обнаружена новая фотоиндуцируемая перегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола, и на ее основе разработан альтернативный метод синтеза полиароматических соединений, включая производные нафталина.

Установлена корреляция между структурой диарилэтенон и их фотохромными свойствами, включая термическую стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы прямой и обратной реакций.

Разработан ряд новых фотохромных диарилэтенон на основе производных имидазола и пиразола с низкой термической стабильностью, представляющих интерес в качестве светофильтров различного назначения.

Проведен направленный синтез фотохромных диарилэтенон, сочетающих в одной молекуле две улучшенные практически важные характеристики (высокие квантовые выходы и повышенную термическую стабильность).

Разработан альтернативный метод синтеза арил(гетарил)производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией в котором является восстановление карбонильной группы по реакции ионного гидрирования.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Проведено систематическое **исследование** спектрально-кинетических свойств широкого спектра диарилэтенон азольного ряда и **установлена** взаимосвязь между

структурой молекулы диарилэтена и фотохромными характеристиками (термическая стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы фотореакций);

Обнаружен новый тип фотоиндуцированного превращения аналогов стильбена на основе оксазола и бензола, и **показано**, что данная реакция может послужить альтернативным методом синтеза полиароматических соединений;

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы известные синтетические методы получения промежуточных соединений и целевых фотохромов, а также современные физико-химические методы для исследования фотохромных свойств и для установления корреляции между структурой и свойствами;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложены новые методы синтеза широкого спектра функционально замещенных гетероциклических соединений азольного ряда и изучены их некоторые химические и фотохимические превращения.

Синтезированы первые представители фотохромных диарилэтенон с низкой термической стабильностью и высокими квантовыми выходами, представляющие интерес в качестве основы для светофильтров различного назначения.

Предложен эффективный синтетический протокол для получения полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе коммерчески доступных исходных соединений, включающий стадию конденсации по Робинсону.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком современном уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов, а также изучения их фотохимических свойств **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C спектроскопия ЯМР, двумерные методики ЯМР (NOESY, COSY, HMBC и HSQC), элементный анализ, масс-спектрометрия (в том числе, высокого разрешения), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия.

Теоретические представления построены на известных данных о механизмах органических реакций, а также на общих закономерностях спектрально-

кинетических свойств фотохромных соединений, в первую очередь, диарилэтенон, а также дополнены полученными экспериментальными данными.

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-он. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты, а также изучал фотохромные свойства синтезированных соединений. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях (автором лично представлено 6 устных докладов) и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Львову Андрею Геннадьевичу учёную степень кандидата химических наук.

Председатель диссертационного совета
академик Егоров М.П.

Ученый секретарь
Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

9 декабря 2014 г.



Львов

ПРОТОКОЛ № 15

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.01
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
от 9 декабря 2014 г.

Состав избранной комиссии: Веселовский В.С. (Председатель)
Ракитин О.А., Петросек В.А.

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по
вопросу о присуждении

Львову Андрею Геннадьевичу

ученой степени кандидата химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 08 сентября 2009 г.
№ 1925-1246 состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 чело-
век на период действия номенклатуры специальностей научных работников,
утвержденной приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета диссертационного совета дополнительно введены ___ чел.

Присутствовало на заседании 21 членов совета, в том числе докторов наук
по профилю рассматриваемой диссертации 15.

Роздано бюллетеней 21.

Осталось не розданных бюллетеней 3.

Оказалось в урне бюллетеней 21.

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата
химических наук

Львову Андрею Геннадьевичу

за 21,
против нет,
недействительных бюллетеней нет.

Председатель счетной комиссии: В.В. Веселовский (В.В. Веселовский)

Члены комиссии: Ракитин О.А. (О.А. Ракитин)

В.А. Петросек (В.А. Петросек)

Подписи Веселовского В.В.,
Ракитина О.А., Петросека В.А. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.

И.К. Корнеев



И.К. Корнеев

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

ПРОТОКОЛ

09.12.2014 № 15

Москва

[заседания диссертационного]
совета Д 002.222.01 при ИОХ РАН

Присутствовали: 21 член совета (из них 15 докторов наук по специальности диссертации – 02.00.03- органическая химия) и 52 сотрудника ИОХ РАН и приглашенных.

Председатель: академик М.П. Егоров
Секретарь: д.х.н. Л.А. Родиновская

Повестка дня:

Защита диссертации Львова Андрея Геннадьевича

1. СЛУШАЛИ: защиту диссертации **Львовым Андреем Геннадьевичем** (ИОХ РАН) на тему *«Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда»* по специальности 02.00.03 (Органическая химия)

Вопросы задавали: д.х.н. Семенов В.В. (Заведующий лабораторией № 17 ИОХ РАН); чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Никишин Г.И. (Советник РАН); академик, д.х.н. Егоров М.П. (директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией № 1 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Ракитин О.А. (Заведующий лаб. № 31 ИОХ РАН); к.ф.-м.н., проф. Барачевский В.А. (Заведующий лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии РАН).

А.Г. Львов отвечает на вопросы.

Выступление научного руководителя д.х.н. В.З. Шириняна.

Л.А. Родиновская зачитывает заключение ИОХ РАН (выписка из протокола межлабораторного научного коллоквиума лабораторий № 3 и № 22 от 12 сентября 2014 года ИОХ РАН), отзыв ведущей организации (НИИ физической и органической химии ФГАОУ

ВПО «Южный федеральный университет») и поступившие отзывы на автореферат диссертации А.Г. Львова.

А.Г. Львов отвечает на замечания, содержащиеся в отзывах.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н., проф. О.А. Федоровой

А.Г. Львов отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н., проф. В.Ф. Травеню

А.Г. Львов отвечает на замечания оппонента.

В прениях выступили: чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Никишин Г.И. (Советник РАН); академик, д.х.н. Егоров М.П. (директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией № 1 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Ракитин О.А. (Заведующий лаб. № 31 ИОХ РАН); к.ф.-м.н., проф. Барачевский В.А. (Заведующий лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии РАН).

Избирается (единогласно) счетная комиссия в составе: Веселовский Владимир Всеволодович (председатель), Ракитин Олег Алексеевич, Петросян Владимир Анушаванович.

Заключительное слово предоставляется А.Г. Львову.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 2 человек (из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.03 – органическая химия), участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета (кворум имеется), проголосовал: за - 21, против - нет, недействительных бюллетеней – нет.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны удобные методы синтеза новых классов фотопереключаемых диарилэтенон на основе различных азолов (оксазол, тиазол, пиразол и имидазол), содержащих в качестве этеновых «мостиков» 5- и 6- членные карбоциклические системы и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных фотохромов.

Обнаружена новая фотоиндуцируемая перегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола, и на ее основе разработан альтернативный метод синтеза полиароматических соединений, включая производные нафталина.

Установлена корреляция между структурой диарилэтенон и их фотохромными свойствами, включая термическую стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы прямой и обратной реакций.

Разработан ряд новых фотохромных диарилэтенон на основе производных имидазола и пиразола с низкой термической стабильностью, представляющих интерес в качестве светофильтров различного назначения.

Проведен направленный синтез фотохромных диарилэтенон, сочетающих в одной молекуле две улучшенные практически важные характеристики (высокие квантовые выходы и повышенную термическую стабильность).

Разработан альтернативный метод синтеза арил(гетарил)производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией в котором является восстановление карбонильной группы по реакции ионного гидрирования.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Проведено систематическое **исследование** спектрально-кинетических свойств широкого спектра диарилэтенон азольного ряда и **установлена** взаимосвязь между структурой молекулы диарилэтена и фотохромными характеристиками (термическая стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы фотореакций);

Обнаружен новый тип фотоиндуцированного превращения аналогов стильбена на основе оксазола и бензола, и **показано**, что данная реакция может послужить альтернативным методом синтеза полиароматических соединений;

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы известные синтетические методы получения промежуточных соединений и целевых фотохромов, а также современные физико-химические методы для исследования фотохромных свойств и для установления корреляции между структурой и свойствами;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложены новые методы синтеза широкого спектра функционально замещенных гетероциклических соединений азольного ряда и изучены их некоторые химические и фотохимические превращения.

Синтезированы первые представители фотохромных диарилэтенон с низкой термической стабильностью и высокими квантовыми выходами, представляющие интерес в качестве основы для светофильтров различного назначения.

Предложен эффективный синтетический протокол для получения полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе коммерчески доступных исходных соединений, включающий стадию конденсации по Робинсону.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком современном уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов, а также изучения их фотохимических свойств **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C спектроскопия ЯМР, двумерные методики ЯМР (NOESY, COSY,

НМВС и HSQC), элементный анализ, масс-спектрометрия (в том числе, высокого разрешения), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия.

Теоретические представления построены на известных данных о механизмах органических реакций, а также на общих закономерностях спектрально-кинетических свойств фотохромных соединений, в первую очередь, диарилэтенон, а также дополнены полученными экспериментальными данными.

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-онов. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты, а также изучал фотохромные свойства синтезированных соединений. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях (автором лично представлено 6 устных докладов) и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Львову Андрею Геннадьевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 21, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета Д 002.222.01
академик Егоров М.П.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.222.01 д.х.н. Родиновская Л.А.



9 декабря 2014 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.222.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 09.12.2014 г. № 15

О присуждении Львову Андрею Геннадьевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и спектральные свойства диарилэтенон азольного ряда» по специальности 02.00.03 (Органическая химия) принята к защите 30 сентября 2014 г., протокол № 9, диссертационным советом Д 002.222.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Соискатель Львов Андрей Геннадьевич 1989 года рождения, в 2011 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом КА 11918, работает инженером-исследователем в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН Ширинян Валерик Зармикович.

Официальные оппоненты:

Травень Валерий Федорович (доктор химических наук, профессор, декан ВХК РАН, факультета Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева);

Федорова Ольга Анатольевна (доктор химических наук, профессор, заведующая Лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук) дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Научно-исследовательский институт физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» (НИИ ФОХ ЮФУ) в своем **положительном заключении**, подписанном Метелицей Анатолием Викторовичем (доктор химических наук, директор НИИ ФОХ ЮФУ) указала, что 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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза, химии гетероциклических соединений, изучения физико-химических характеристик фотоактивных, в том числе фотохромных, соединений.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов: д.х.н. Бельской Н.П. (Профессор кафедры технологии органического синтеза Химико-технологического института УрФУ, г. Екатеринбург); д.х.н. Бутина А.В. (Профессор кафедры природных и биологически активных соединений ПГНИУ, г. Пермь); д.х.н. Плюснина В.Ф. (Заведующий лабораторией фотохимии ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск); к.х.н. Беликова М.Ю. (Доцент кафедры органической и фармацевтической химии ЧГУ, г. Чебоксары); д.х.н. Саниной Н.А. (Заведующая отделом строения вещества ИПХФ РАН, г. Черноголовка); к.х.н. Трошина П.А. и к.х.н. Фроловой Л.А. (Ведущий научный сотрудник и старший научный сотрудник ИПХФ РАН, г. Черноголовка); к.х.н. Шимкина А.А. (Старший научный сотрудник ФГУП «ВИАМ», г. Москва). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата и сводятся к

неполноте описания методик изучения фотохромных свойств, проведения синтеза, определения структуры и чистоты продуктов. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и опубликованных по теме диссертации статьях.

В дискуссии приняли участие: д.х.н. Семенов В.В. (Заведующий лабораторией № 17 ИОХ РАН); чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Никишин Г.И. (Советник РАН); академик, д.х.н. Егоров М.П. (Директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией № 1 ИОХ РАН); д.х.н., проф. Ракитин О.А. (Заведующий лаб. № 31 ИОХ РАН); к.ф.-м.н., проф. Барачевский В.А. (Заведующий лабораторией фотохромных систем Центра фотохимии РАН).

Соискатель имеет **18 опубликованных работ**, в том числе **9 работ по теме диссертации**, из которых **3 опубликованы в рецензируемых научных изданиях**. Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях, подготовленных Львовым А.Г. и опубликованных в ведущих международных журналах, две из которых посвящены синтезу и изучению фотохромных свойств полученных диарилэтенон азольного ряда, одна посвящена обнаруженной в ходе выполнения работы фотоиндуцируемой перегруппировке в ряду диарилэтенон. Остальные 6 публикаций по теме диссертации являются тезисами докладов на научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Lvov A. G., Shirinian V. Z., Kachala V. V., Kavun A. M., Zavarzin I. V., Krayushkin M. M. Photoinduced skeletal rearrangement of diarylethenes comprising oxazole and phenyl rings // *Org. Lett.* – **2014**. – V. 16. – Issue 17. – P. 4532-4535.
2. Shirinian V. Z., Lvov A. G., Krayushkin M. M., Lubuzh E. D., Nabatov B. V. Synthesis and comparative photoswitching studies of unsymmetrical 2,3-diarylcyclopent-2-en-1-ones // *J. Org. Chem.* – **2014**. – V. 79. – Issue 8. – P. 3440-3451.
3. Lvov, A. G., Shirinian V. Z., Kavun A. M., Krayushkin M. M. Synthesis and spectral properties of 3-(2-aryl-5-methyl-1,3-oxazol-4-yl)-2-(2,5-dimethylthiophen-3-yl)cyclopent-2-en-1-ones // *Mendeleev Commun.* – **2014**. – V. 24. – Issue 5. – P. 277-279.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработаны удобные методы синтеза новых классов фотопереключаемых диарилэтенон на основе различных азолов (оксазол, тиазол, пиразол и имидазол), содержащих в качестве этеновых «мостиков» 5- и 6- членные карбоциклические системы и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных фотохромов.

Обнаружена новая фотоиндуцируемая перегруппировка в ряду диарилэтенон, содержащих в качестве арильных остатков производные оксазола и бензола, и на ее основе разработан альтернативный метод синтеза полиароматических соединений, включая производные нафталина.

Установлена корреляция между структурой диарилэтенон и их фотохромными свойствами, включая термическую стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы прямой и обратной реакций.

Разработан ряд новых фотохромных диарилэтенон на основе производных имидазола и пиразола с низкой термической стабильностью, представляющих интерес в качестве светофильтров различного назначения.

Проведен направленный синтез фотохромных диарилэтенон, сочетающих в одной молекуле две улучшенные практически важные характеристики (высокие квантовые выходы и повышенную термическую стабильность).

Разработан альтернативный метод синтеза арил(гетарил)производных циклопентена и циклогексена, ключевой стадией в котором является восстановление карбонильной группы по реакции ионного гидрирования.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Проведено систематическое **исследование** спектрально-кинетических свойств широкого спектра диарилэтенон азольного ряда и **установлена** взаимосвязь между структурой молекулы диарилэтена и фотохромными характеристиками (термическая стабильность фотоиндуцированной формы и квантовые выходы фотореакций);

Обнаружен новый тип фотоиндуцированного превращения аналогов стильбена на основе оксазола и бензола, и **показано**, что данная реакция может послужить альтернативным методом синтеза полиароматических соединений;

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы известные синтетические методы получения промежуточных соединений и целевых фотохромов, а также современные физико-химические методы для исследования фотохромных свойств и для установления корреляции между структурой и свойствами;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложены новые методы синтеза широкого спектра функционально замещенных гетероциклических соединений азольного ряда и изучены их некоторые химические и фотохимические превращения.

Синтезированы первые представители фотохромных диарилэтенон с низкой термической стабильностью и высокими квантовыми выходами, представляющие интерес в качестве основы для светофильтров различного назначения.

Предложен эффективный синтетический протокол для получения полиарил(гетарил)замещенных фенолов на основе коммерчески доступных исходных соединений, включающий стадию конденсации по Робинсону.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком современном уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов, а также изучения их фотохимических свойств **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H и ^{13}C спектроскопия ЯМР, двумерные методики ЯМР (NOESY, COSY, HMBC и HSQC), элементный анализ, масс-спектрометрия (в том числе, высокого разрешения), ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия.

Теоретические представления построены на известных данных о механизмах органических реакций, а также на общих закономерностях спектрально-кинетических свойств фотохромных соединений, в первую очередь, диарилэтенон, а также дополнены полученными экспериментальными данными.

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-

онов. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты, а также изучал фотохромные свойства синтезированных соединений. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях (автором лично представлено 6 устных докладов) и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Львову Андрею Геннадьевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 15 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 21, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
академик Егоров М.П.



Ученый секретарь

Диссертационного совета д.х.н. Родиновская Л.А.

9 декабря 2014 г.