

Федеральное государственное
бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических
соединений им.А.Н.Несмеянова
Российской академии наук

ИНЭОС

119991, ГСП-1, Москва, В-334,
ул.Вавилова.28
Тел.135-6165 Факс: 135-5085;
E-mail dir@ineos.ac.ru

11.11.19 № 1244-2115

Директору государственного
бюджетного учреждения науки,
Института органической химии
им. Н.Д.Зелинского РАН
академику
Егорову Николаю Петровичу

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) выражает свое согласие на назначение в качестве ведущей организации по диссертации Мелехиной Валерии Григорьевны на тему *«Фотоциклизация дигетарилэтенон с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Директор ИНЭОС РАН,
Член-корреспондент РАН
Трифонов Александр Анатольевич
Тел. (499) 135-61-66
e-mail: trif@iomc.ras.ru



Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Немеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Вавилова ул., д.28
Веб-сайт	http://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 -(499)-135-92-02
Факс	+7-(499)-135-50-85
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru

Список публикаций в по теме диссертации:

1. Ferrocene-Containing Thiophene Derivatives. Rodlovskaya E.N., Vasnev V.A. в журнале Doklady Chemistry, издательство Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2019. том 487, № 2, с. 215-217 DOI

2. New magnetic nanomaterials based on ferrocene-containing polymers synthesized under ultrasonic irradiation .Dvorikova R.A., Peregudov A.S., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Nagornova I.V., Vasnev V.A. в журнале Russian Chemical Bulletin, издательство Springer-Verlag GmbH (Heidelberg, Germany), том 68, № 7, с. 1435-1440 DOI

3. Силатрансодержащие полиметакрилаты. Истратов В.В., Андреева Е.В., Гомзяк В.И., Васнев В.А. в журнале Тонкие Химические Технологии, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский технологический университет (МИРЭА) (Москва), 2019. том 14, № 1, с. 82-89

4. Магнитные и термические свойства наноматериалов на основе высокоразветвленных ферроценсодержащих полимеров Дворикова Р.А., Васнёв В.А., Корлюков А.А., Бuzин М.И. в журнале Тонкие Химические Технологии, издательство Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский технологический университет (МИРЭА) (Москва), 2018. том 13, № 5, с. 49-57 DOI

5. Органические светоизлучающие устройства на основе ряда новых политиенофеновых комплексов с использованием высоколюминесцентных квантовых точек. Вашенко А.А., Горячий Д.О., Витухновский А.Г., Тананаев П.Н., Васнев В.А., Родловская Е.Н. в журнале *Физика и техника полупроводников*, издательство *Наука. С.-Петербург. отд-ние (СПб.)*, 2016. том 50, № 1, с. 120-124

6. Imidazolium salts grafted on cotton fibers for long term antimicrobial activity. Markova G., Gioia D.di, Aloisio I., Colonna M., Vasnev V., Izmailov B. в журнале *Reactive and Functional Polymers*, издательство *Elsevier BV (Netherlands)*, 2015. том 87, с. 22-28

7. Organic light-emitting devices with multi-shell quantum dots connected with polythiophene derivatives. Vashchenko A.A., Vitukhnovsky A.G., Taidakov I.V., Tananaev P.N., Vasnev V.A., Rodlovskaya E.N., Bychkovsky D.N. в журнале *Semiconductors*, издательство *Izdatel'stva Nauka (Russian Federation)*, 2015. том 48, № 3, с. 377-380 DOI

Ученый секретарь

кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова

Адрес: г. Москва, 119991, Москва, Вавилова ул., д.28

Телефон: (499) 135-92-02

Электронная почта: larina@ineos.ac.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБГУН Института
элементоорганических соединений им.
А.Н.Немеянова РАН
Член-корреспондент РАН
А.А.Трифонов
«...» декабря 2019

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Мелехиной Валерии Григорьевны «Фотоциклизация дигетарилэтенон с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Актуальность темы исследования

Возможность использования фотохимических реакций в синтезе органических соединений с каждым годом вызывает все больший интерес. Облучение УФ-светом зачастую становится ключевым этапом в создании биологических активных соединений, устройств оптической памяти, молекулярных переключателей, солнечных батарей и т.д. Несомненным достоинством применения фотохимических реакций являются, как правило, мягкие условия проведения процессов, отсутствие катализаторов и токсичных растворителей.

Ранее в лаборатории гетероциклических соединений (ЛГС) ИОХ РАН было исследовано фотохимическое поведение соединений, содержащих двойную связь с вицинальными ацильным и фурановым циклом (3-фуран-2-илпропеноновый фрагмент). В результате УФ-облучения данных соединений происходит их рециклизация и образование флуоресцирующих фотопродуктов. Однако, в связи с рядом недостатков подобная фотоциклизация не стала общим препаративным методом синтеза флуоресцирующих поликонденсированных продуктов. В связи с этим, был продолжен поиск процессов, которые с, одной стороны, могли бы стать общим, удобным методом синтеза полициклических ароматических систем, а, с другой стороны, обеспечить синтез соединений, перспективных как для устройств оптической памяти, так и для других целей.

Внимание диссертанта привлекли тандемные реакции бл-электроциклической фотоциклизации/элиминирования 1,2-диарилэтенон (терариленов), содержащих при реакционном центре гидроксильную группу в

качестве заместителя. УФ-облучение таких соединений приводит к стабильным полициклическим ароматическим продуктам в результате элиминирования молекулы воды. Стоит отметить, что в литературе известно всего лишь несколько примеров подобной реакции с частными подходами к получению исходных гидроксилсодержащих производных. Таким образом, разработка общего эффективного метода синтеза функционально замещенных полиароматических (гетероароматических) соединений на основе фотоиндуцированной электроциклизации гексатриеновых систем является несомненно важной и актуальной задачей.

Основные результаты работы, оценка их научной новизны и практической значимости

Представленная автором диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК и состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор. Обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы и список литературы из 138 наименований. Работа изложена на 158 страницах, содержит 15 рисунков, 4 таблицы и 125 схем.

Во введении автор указывает актуальность темы работы, ее научную новизну и практическую значимость. Цель работы четко сформулирована и объясняет направление выполненного исследования.

Литературный обзор состоит из двух разделов. Первая часть посвящена фотоиндуцированным циклизациям дигетарилэтенон (терарилэнон). Особое внимание автор уделял тандемным реакциям фотоциклизации/элиминирования, которые приводят к поликонденсированным продуктам. Было показано, что в литературе практически не изучена фотоциклизация с последующим элиминированием молекулы воды. Во второй части рассматриваются подходы к синтезу соединений, содержащих гексатриеновую систему и гидроксильную группу у реакционного центра. На основе проведенного анализа был предложен план проведения исследования.

Обсуждение результатов состоит из четырех частей в которых представлены результаты работы диссертанта над поставленной задачей. Первая часть посвящена синтезу исходных дигетарилэтенон с гидроксильной группой у реакционного центра на основе трехкомпонентной конденсации с участием арилглиокселей. Во второй части обсуждения результатов продемонстрирован синтетический потенциал фотоиндуцированной электроциклизации азотсодержащие дигетарилэтенон с последующим элиминированием молекулы воды. Одной из основных задач диссертационного исследования, являлся поиск соединений, способных под действием УФ-облучения претерпевать электроциклизацию с образованием

флуоресцирующих продуктов, решение которой продемонстрировано в третьей части обсуждения результатов. Заключительным разделом является исследование биологической активности производных пиррола.

В экспериментальной части подробно изложены методики синтеза исходных соединений, фотопродуктов, а также методика исследования биологической активности. Все соединения полностью охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования, включая рентгеноструктурный анализ и двумерную ЯМР спектроскопию.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывает сомнений. Диссертантом предложен общий подход к синтезу дигетарилэтенов с азотсодержащими “мостиками” и гидроксильными группами у реакционного центра на основе конденсаций с участием арилглиокселей. Был разработан метод синтеза неизвестных ранее 1,2-дикетонов с 3-гидроксипиран-4-оновым фрагментом, легко трансформирующихся в искомые терарилены. Автор также изучил взаимодействие *N*-(2-арил)-1-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2*H*-пиран-3-ил)-оксоэтил)ацетамидов с аминами и предложил метод синтеза неизвестных ранее производных пирроло[3,4-*b*]пиридин-4,5-дионов. Было проведено исследование поведения синтезированных дигетарилэтенов (терариленов) при УФ-облучении. Показано, что фотоциклизация терариленов, содержащих 1,3,5-гексатриеновые системы и гидроксильные группы у реакционных центров носит общий характер, что позволяет считать ее эффективным препаративным методом синтеза полициклических ароматических соединений. В результате работы также была обнаружена неожиданная фотохимическая трансформация производных имидазола с 5-гидрокси-2-метил-4*H*-пиран-4-оновым фрагментом, позволившая разработать метод синтеза неизвестных ранее имидазо[1,5-*a*]пиридин-5,8-дионов. Исследование спектрально-флуоресцентных свойств синтезированных веществ показало, что как исходные терарилены, содержащие кумариновые фрагменты, так и продукты их фотоциклизации являются флуоресцентами. В тоже время было продемонстрировано, что полициклические производные имидазол-2-онов, содержащих в своей структуре фрагменты 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она и 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона обладают фотоиндуцированной флуоресценцией, в то время как исходные дигетарилэтены не обладали люминесценцией, что свидетельствует о целесообразности их дальнейшего изучения в качестве элементов оптической памяти. Также стоит отметить тот факт, что ряд терариленов с пиррольным и 4,5,6,7-тетрагидроиндольным “мостиками” являются ингибиторами протеинкиназ и проявляют антибактериальные свойства.

Обоснованность и достоверность выводов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Материал работы изложен достаточно логично, хорошо систематизирован и обобщен. Сформулированные в работе выводы соответствуют выносимым на защиту положениям. Результаты работы широко освещены и представлены научной общественности в виде 5 публикаций в высокорейтинговых российских и международных научных журналах и апробирована на различных отечественных и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Вместе с тем по работе есть некоторые замечания:

1) В главе 2.1.3 обсуждения результатов не приведены общие выходы имидазол-2-онов **19**, в главе 2.1.4 также не приведены выходы производных имидазола **27**.

2) В экспериментальной части для нескольких соединений отсутствуют спектры ^{13}C , например для **19.2b**, **19.2f**, **19.3b**, **27.1**, **27.1f**, **27.4a**, однако для данных соединений имеются масс-спектры высокого разрешения, в связи с чем их строение не вызывает сомнения.

3) В работе строение целого ряда узловых соединений доказывалось методом РСА. К сожалению, эти данные приведены лишь для доказательства структур, практически не обсуждаются. Вместе с тем, на наш взгляд, это - упущение, поскольку должна быть определенная связь между углами "разворота" заместителей у мостиков терариленов и легкостью (выходами) фотоциклизации.

Указанные замечание не носят принципиального характера и не влияют на общую высокую оценку представленной диссертационной работы В.Г. Мелехины.

Заключение

Диссертационная работа В.Г. Мелехиной «Фотоциклизация дигетарилэтенон с гидроксильными группами у реакционных центров как удобный метод синтеза поликонденсированных продуктов» по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, Мелехина Валерия Григорьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Диссертационная работа В.Г. Мелехиной заслушана, обсуждена и одобрена на научном семинаре лаборатории Гетероцепных полимеров

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (протокол от 6 от 2 2019 г.).

Зав. лабораторией гетероцепных полимеров,
доктор химических наук,
по специальности 02.00.06, _____
(Высокомолекулярные соединения)

Васнев Валерий Александрович

ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991, ГСП-1, Москва, В-334,
ул. Вавилова, 28.
тел. 8 (499) 1359212
e-mail: vasnev@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. В.А. Васнева заверяю:
Учёный секретарь ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН, к.х.н.



Е.Н.Гулакова