

РЕЦЕНЗИЯ ВНУТРЕННЕГО РЕЦЕНЗЕНТА

на выпускную квалификационную работу аспиранта

Захарова Алексея Владимировича

«Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтен»

Представленная работа посвящена исследованию обнаруженной в лаборатории гетероциклических соединений фотоперегруппировки диарилэтен».

Исследованы границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтен» (диарилэтен») фуранонового и циклопентенонового рядов и установлено, что она носит общий характер: в нее вступают гетарилфенилэтен», содержащие в качестве гетарильных остатков производные имидазола, тиафена, фурана, тиазола, бензотиафена, индола и т.д. Найдено, что диарилэтен», с инверсными гетероциклическими заместителями (2-тиенильный, 5-тиазолильный остатки) подвергаются фотоиндуцированной перегруппировке, образуя производные дигидронафталина (реакция протекает без раскрытия гетероцикла).

Проведено комплексное фотохимическое исследование фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтен», содержащих различные заместители в бензольном кольце и найдено, что наличие орто-заместителя способствует протеканию конкурирующей реакции рециклизации (фотохромный процесс), причем диарилэтен», содержащие в орто-положении фенильного остатка галогены (хлор, бром) подвергаются фотоциклизации с последующей стадией элиминирования, подтверждением чего явилось бромирование индола с помощью образующегося в процессе реакции бром-катиона.

Разработан удобный метод синтеза гетарилэтанов на основе производных оксазола и имидазола дезоксидацией (восстановлением) соответствующих *N*-оксидов. Впервые показано, что эффективным агентом дезоксидации *N*-оксидов является комплекс трихлорида фосфора с 2,4,6-коллидином. Целевые гетарилэтан» оксазольного и имидазольного рядов синтезированы с высокими выходами.

Впервые продемонстрировано, что в процессе фотоциклизации диарилэтен» генерируют синглетный кислород, последний вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с гетероциклическим остатком исходной молекулы (оксазолом), давая производные триациламинов.

Изучена роль аминов в тушении синглетного кислорода, генерируемого в процессе фотоциклизации 1,2-гетарилфенилэтен» и найдено, что наиболее эффективными из них являются третичные амины, которые предотвращают окислительные побочные процессы.

Было показано, что имидазол является эффективным аддитивом для предотвращения окислительных процессов фотодеградаций фотохромных соединений (диарилэтанов и спиропиранов) как в растворах, так и в полимерных материалах.

Работа выполнена на современном уровне научных исследований, состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а также рентгеноструктурным анализом. Помимо этого предложен вероятный механизм данного превращения, который включает каскадный процесс фотоциклизации / [1,n]-Н сдвиг / рециклизации периферийного гетероцикла. Найдено, что наличие в *орто*-положении арильного остатка галогенов (хлор, бром) способствует протеканию реакции фотоциклизации через стадию элиминирования, что было подтверждено бромированием индола как внешнего субстрата.

Полученные результаты отражены в 4 публикациях в ведущих международных журналах (The Journal of Organic Chemistry, Synthesis, The Journal of Physical Chemistry A), а также представлены в 9 всероссийских и международных конференциях.

По своей новизне, объему (187 страниц, 212 ссылок), актуальности и практической значимости работа А.В. Захарова полностью соответствует требованиям к кандидатской диссертации и заслуживает оценки отлично.

Рецензент

к.х.н., н.с. лаборатории гетероциклических соединений № 3 ИОХ РАН

5 октября 2018 года



В.С. Митянов