

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при ИОХ РАН в составе чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Веселовский В. В., д.х.н., проф. Томилов Ю. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Львова Андрея Геннадьевича «Несимметричные светочувствительные диарилэтины: синтез, свойства и прикладной потенциал»** (научный консультант – д.х.н. Ширинян В. З.), представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, установила:

Диссертационная работа Львова А. Г. “Несимметричные светочувствительные диарилэтины: синтез, свойства и прикладной потенциал” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Фотохимические реакции находят применение в различных областях науки и технологий, от органического синтеза (необратимые превращения) до фотоники и молекулярной электроники (обратимые превращения фотохромных соединений). Кроме того, в последнее десятилетие они активно применяются для пространственно-временного контроля биологических систем и управления биологической активностью химических соединений. Разработка методов получения светочувствительных соединений с заданными свойствами и поиск новых эффективных фотохимических реакций являются актуальными направлениями органической химии и химии материалов.

Диарилэтины (ДАЭ) являются ценным классом светочувствительных соединений, фотохимические реакции которых востребованы как в органическом синтезе, так и химии материалов и фотофармакологии. К настоящему времени хорошо изучены свойства и превращения представителей данного класса с симметричным этеновым мостиком и/или одинаковыми ароматическими заместителями. Напротив, фотохимические превращения несимметричных ДАЭ изучены достаточно скучно, что обусловлено отсутствием удобных методов для их направленного синтеза. Это ограничивает потенциал ДАЭ для применения в синтетической фотохимии, фотофармакологии и химии материалов.

Диссертационное исследование Львова А.Г. представляет собой систематическое исследование синтеза и фотохимических свойств несимметричных светочувствительных ДАЭ с целью с целью разработки функциональных переключателей и новых синтетически полезных фотохимических превращений.

Новизна работы и теоретическая значимость. В работе разработано новое научное направление: синтетическая химия этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в получении несимметричных светочувствительных ДАЭ. Впервые проведено систематическое исследование химических превращений данного класса кетоэфиров и фотохимических свойств образующихся несимметричных ДАЭ:

- Разработана универсальная синтетическая платформа для получения несимметричных светочувствительных ДАЭ (производных циклопентенона и циклогексенона) на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, позволяющая получать продукты с заданным расположением ароматических заместителей при центральной двойной связи.
- Обнаружена новая фотохимическая перегруппировка ДАЭ, приводящая к производным нафтилина и их гетероциклическим аналогам. Изучен механизм, синтетический потенциал и границы применимости данного превращения. Найдено, что реакция позволяет получать *O*-, *S*-, *N*-, *C*-функционализированные производные нафтилина, карбазола, бензотиофена, хинолина и ряда других бензоаннелированных гетероциклов.
- Обнаружена новая кислотно-катализируемая внутримолекулярная циклизация поляризованных триарилдивинилкетонов, приводящая к производным дигидронафтилина и их гетероциклическим аналогам.
- Обнаружено новое химическое превращение – окислительная димеризация этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в производные 4-гидрокси-4-метилцикlopент-2-енона. На основе этой реакции предложен новый легкодоступный фотохромный диарилэтен-«предшественник», вступающий в разнообразные химические превращения, интересные для получения соединений с заданными свойствами.
- Изучены реакции восстановления ДАЭ на основе циклопентенона и кислотно-катализируемые превращения образующихся циклопентен(ди)олов. Предложен новый подход к ДАЭ циклоалкенового ряда на основе реакции ионного гидрирования.

- Исследовано влияние «двойной» несимметричности молекулы на строение, спектральные свойства и квантовые выходы фотопереключаемых ДАЭ.
- Показано влияние реакционноспособных триплетных интермедиатов (вызывающих, в частности, образование синглетного кислорода) на фотохимические превращения ДАЭ, и предложен способ их деактивации с использованием различных аминов.
- Предложены фотоактивные лиганды, позволяющие обратимо и необратимо менять свойства (в т.ч., магнитные) комплексов переходных металлов под действием света.
- Впервые осуществлено обратимое управление кето-енольной таутомеризацией β-кетоэфиров посредством фотопереключения ДАЭ. Изучены кинетические характеристики данного процесса и определены факторы, способствующие стабилизации енольного таутомера.
- Изучены переключаемые свойства 5-арилиден-2,3-ди(гет)арилцикlopент-2-ен-1-онов, спектральные и флуоресцентные свойства которых зависят от облучения, растворителей и присутствия кислот.

Практическая значимость заключается в разработке методов синтеза несимметричных светочувствительных диарилэтенов, на основе которых были получены высокоэффективные электронные устройства, OFET транзисторы, характеризующиеся быстрым программированием, большими коэффициентами переключения, широким окном памяти, а также хорошей цикличностью и стабильностью дискретных электронных состояний.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными одномерной ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , двухмерной ЯМР-спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC, HMBC), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа и элементного анализа. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы

данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Личный вклад соискателя. На основе экспериментальных и теоретических данных, накопленных в Лаборатории гетероциклических соединений ИОХ РАН к 2014 году, автором сформулирована тема настоящего исследования и поставлены соответствующие задачи. Ключевые эксперименты, их анализ и обобщение результатов проводились непосредственно автором или студентами под его руководством. Анализ результатов и подготовка публикаций осуществлялась доктором или при его непосредственном участии.

Опубликованные материалы и автoreферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени доктора химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 55 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 37 по теме диссертации, 9 тезисов на всероссийских и международных конференциях по теме диссертации.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа Львова Андрея Геннадьевича “Несимметричные светочувствительные диарилэтины: синтез, свойства и прикладной потенциал” соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Львова А. Г. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (проф., д.х.н. Федорова О. А., Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН; проф., д.х.н. Травень В. Ф., Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева; доц., д.х.н. Носова Э. В., Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина) и ведущая организация (Научно-

исследовательский институт физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите докторской диссертации Львова А. Г. по теме “Несимметричные светочувствительные диарилэтины: синтез, свойства и прикладной потенциал” принято 14 ноября 2022 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

Чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Злотин С. Г.
(председатель)

д.х.н., проф. Веселовский В. В.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

Подписи чл.-корр. РАН д.х.н., проф. Злотина С. Г., д.х.н., проф. Веселовского В. В.,
д.х.н., проф. Томилова Ю. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
14 ноября 2022



И. К. Коршевец