

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Львова Андрея Геннадьевича «Несимметричные светочувствительные диарилэтенy: синтез, свойства и прикладной потенциал», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационное исследование Львова А.Г. посвящено изучению фоточувствительных структур диарилэтенoвого (ДАЭ) ряда. Данные соединения, с одной стороны, представляют собой интенсивно исследуемый класс органических фотохромных молекул, а с другой являются перспективными субстратами для осуществления необратимых фотохимических превращений с построением полициклических соединений. Классическими объектами исследований в данной области являются ДАЭ, в которых арильные составляющие одинаковые в сочетании с симметричным этеновым мостиком. Автор данного исследования обоснованно отмечает, что значительно менее распространенными являются несимметричные диарилэтенy. Их малая изученность связана с меньшей доступностью по сравнению с симметричными производными, в связи с чем можно утверждать об актуальности исследований в области синтеза и свойств несимметричных ДАЭ. Львовым А.Г. проведено комплексное исследование по разработке универсального подхода к синтезу несимметричных ДАЭ, изучению обратимых и необратимых фотохимических превращений и возможности создания функциональных переключателей на их основе.

В ходе исследования диссертантом разработан способ синтеза функционализированных 2,3-диарилциклопентенонов, базирующийся на превращениях этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. Данный подход позволил получить широкий ряд производных с различными гетероциклическими заместителями, включая производные азолов. Еще одним разработанным подходом к несимметричным ДАЭ с циклопентеновым мостиком явилось использование циклизации дивинилкетонoв по Назарову. Данный метод сделал доступными диарилэтенy с тремя ароматическими (гетероциклическими) заместителями.

Также диссертантом предложен способ синтеза ДАЭ с циклогексеновым этеновым мостиком, основанный на взаимодействии арилзамещенных кетoэфиров с арилсодержащими производными ацетоуксусного эфира. Другим описанным подходом к синтезу ДАЭ с циклогексеновым мостиком является аннелирование по Робинсону, реализующееся при взаимодействии β -кетoэфиров с 1,4-диарилзамещенными бутенонами. Далее путем окисления циклогексеновых производных удалось синтезировать ДАЭ с фенольным этеновым мостиком. Необходимо отметить структурное сходство полученных триарилзамещенных продуктов с салициловой кислотой. Также автором открыт необычный процесс окислительной димеризации кетoэфиров, в результате которого формируется циклопентеновая диарилэтенoвая структура с гидроксигруппой при этеновом мостике.

Львовым А.Г. представлен ряд данных по химическим модификациям синтезированных ДАЭ. Так, восстановлением циклопентенонов под действием борогидрида натрия получены соответствующие циклопентенолы. Использование другого восстановителя, а именно триэтилсилана в присутствии трифторметансульфоновой кислоты, позволило синтезировать ряд ДАЭ с циклопентеновым и циклогексеновым мостиками в результате полного восстановления карбонильной группы. Стоит отметить, что данный подход открыл путь к несимметричным ДАЭ циклопентенового ряда, труднодоступных при использовании известных методов синтеза. Также в автореферате представлен еще ряд модификаций этенового мостика в ДАЭ с циклопентеновым фрагментом, в результате которых получены производные с оксимным, галогеновым, илиденовым, арильным, алкоксильным и другими структурными фрагментами. Немаловажно, что среди представленного ряда модификаций присутствуют процессы, позволяющие направленно вводить в структуру этенового мостика фрагменты для придания определенных свойств, например способности к полимеризации (акрилатный фрагмент). Также необходимо отдельно выделить возможность

создания ДАЭ с α -дикетонным фрагментом в этеновом мостике. Восстановление данного структурного фрагмента приводит к образованию диастереомерной смеси диолов, для которых показан процесс димеризации под действием *n*-толуолсульфо кислоты с образованием структур с двумя диариэтоновыми мостиками.

При исследовании спектрально-кинетических свойств несимметричных ДАЭ показано, что комбинируя положение карбонильной группы и гетероароматических заместителей можно достигнуть разной эффективности (0.01-0.7) раскрытия фотоиндуцированных изомеров ДАЭ для фотохромных представителей. Также в качестве инструмента для варьирования квантового выхода обратной фотохромной реакции автором описано нековалентное взаимодействие между мостиком и азольным фрагментом.

Значительный объем материала посвящен описанию исследования фотоперегруппировки несимметричных ДАЭ. При облучении УФ-светом ДАЭ с бензольным и оксазольным фрагментами образуются новые производные нафталина с амидным заместителем. Замена оксазола на другие гетероциклы также приводит к нафталинам, природа заместителей при которых обуславливается строением используемого гетероцикла. Несомненным достоинством метода является то, что он достаточно универсальный. В подтверждение этого следует отметить, что дальнейшее использование в описанном фотохимическом превращении ДАЭ с аннелированным арильным заместителем открыло путь к труднодоступным бензаннелированным гетероциклическим структурам, например, бензотиофенам, карбазолам, хинолинам и т.д. Помимо сильной синтетической составляющей нельзя не отметить и фундаментальную значимость результатов при исследовании образования полициклических структур. Так, автору удалось описать механизм фотоперегруппировки с использованием импульсного фотолиза. В результате было предложено два возможных пути трансформации изначально образующейся фотоиндуцированной формы: через [1,9]-сигматропный сдвиг и через стадию депротонирования.

Немаловажно, что в работе представлены данные о побочных реакциях, протекающих при фотолизе ДАЭ и оказывающих влияние на выход продуктов фотоперегруппировки. Автором предложены варианты для минимизирования влияния побочных процессов. Также о практической значимости результатов работы свидетельствует описание серии ДАЭ с антипролиферативной активностью, являющихся структурными аналогами алкалоидов колхицина и комбретастина А-4.

Еще одним несомненным достоинством работы является описание ряда функциональных переключателей на основе несимметричных ДАЭ. Так, представлены ДАЭ, для которых реализовано обратимое фотопереклечение флуоресцентных свойств в растворе. Для ДАЭ с β -кетозэфирзамещенным циклогексеновым мостиком описан пример специфической самопроизвольной таутомеризации изначально образовавшегося кетонного таутомера фотоиндуцированной формы в енольный. Процесс примечателен контрастным изменением окраски раствора от фиолетовой до красной. Для этого же ДАЭ, а также для ДАЭ с фенантролиновым фрагментом, реализована необратимая фотоперегруппировка в производные тиопирано[2,3-*b*]тиопиранов. Аналогичное превращение показано и для ДАЭ-содержащего *бис*-пиразолилборатного комплекса железа. Особенностью процесса является переход иона железа (II) из низкоспинового в высокоспиновое состояние. Помимо этого, представлены новые фотоактивные лиганды на основе производных 2-(пиридин-2-ил)имидазола, для которых показаны относительно высокие квантовые выходы обратной фотохромной реакции.

Важным результатом работы является создание электронных устройств на основе несимметричных ДАЭ, в частности фотоуправляемых OFET-устройств, для которых показаны превосходные значения коэффициента переключения, широкое окно памяти и хорошая стабильность.

Рассматриваемая работа оставляет исключительно положительное впечатление. Материал автореферата изложен доступным языком, хорошо структурирован и представляет

собой целостную совокупность данных о большом числе новых диарилэтенон в разнообразном функциональном обрамлении. Поставленные цели и сделанные выводы полностью обоснованы. Публикации автора в виде 37 статей в высокорейтинговых журналах (большинство входят в Q1 и Q2 по SJR) полностью отражают результаты исследования и подтверждают их высокий научный уровень. В связи с этим можно утверждать, что диссертация Львова А.Г. является актуальным высокоуровневым научным исследованием, соответствующим современным тенденциям развития научной мысли в области синтеза и изучения свойств фоточувствительных соединений. Кроме того, представленная работа, несомненно, открывает и новые направления для исследований в данной области. Из этого следует, что результаты представленного диссертационного исследования являются серьезным научным достижением в области органической химии.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что по своей актуальности, теоретической и практической значимости, научной новизне, степени достоверности результатов, обоснованности сделанных выводов диссертационное исследование Львова Андрея Геннадьевича соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, в текущей редакции), а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Декан химико-фармацевтического факультета,
заведующий кафедрой органической и
фармацевтической химии
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова»,
доктор химических наук, профессор



Насакин Олег Евгеньевич

Доцент кафедры органической и
фармацевтической химии
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный
университет им. И.Н. Ульянова»,
кандидат химических наук

Беликов Михаил Юрьевич

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова».

Почтовый адрес: 428015, г. Чебоксары, пр-т Московский, д. 15.

Телефон: +7 (8352) 45-24-68.

Адрес электронной почты: belikovmil@mail.ru.

