

## ОТЗЫВ

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

Исследования в области органической химии, посвященные созданию новых эффективных синтетических методов, традиционно актуальны. Разработка методов синтеза светочувствительных соединений с заданными свойствами, поиск и изучение их новых фотохимических реакций являются перспективными направлениями. В ряду светочувствительных соединений особое место занимают диарилэтены (ДАЭ). Их структурные особенности, связанные с природой ароматических заместителей и строением этенового мостика, оказывают существенное влияние на фотохимические свойства. Фотохимические превращения несимметричных ДАЭ мало изучены, что связано с отсутствием удобных методов их синтеза. Поэтому разработка универсального синтетического подхода к светочувствительным несимметричным ДАЭ с целью изучения их фотохимических свойств является актуальной проблемой, которая последовательно решается в диссертации А.Г. Львова.

Диссертантом выполнено систематическое исследование химических превращений этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, которые оказались универсальными «строительными» блоками для синтеза несимметричных  $\alpha,\beta$ -диарилзамещенных циклопентенонов и циклогексенонов - новых классов несимметричных ДАЭ. Проведено подробное изучение связи между структурой и фотохимическими свойствами несимметричных ДАЭ с акцентом на эффект «двойной несимметричности». Разработаны функциональные фотопереключатели на основе несимметричных  $\alpha,\beta$ -диарилзамещенных циклопентенонов и циклогексенонов. Установлено, что каскадная фотоперегруппировка ДАЭ является новой фотохимической реакцией, приводящей к функционально замещенным нафталинам и бензоаннелированным гетероциклам. В ходе работы автором использованы современные физико-химические методы установления строения соединений и контроля за процессами и превращениями и методы квантово-химических расчетов. Достоверность полученных результатов, обоснованность основных выводов и положений работы не вызывают сомнений.

По существу автореферата может быть сделан ряд замечаний:

1. Дивинилкетоны с различными электронакцепторными и электронодонорными заместителями были получены с выходами от умеренных до высоких (31 до 94%).

**При таком разбросе следовало рассмотреть влияние строения исходных соединений, условий реакций на выход.**

2. Для синтеза целевых производных циклопентенона была изучена циклизация дивинилкетонов **14,15** в присутствии кислот Льюиса и Брендстеда. **Далее говорится только о хлориде олова, а лучшие результаты получены в присутствии хлористого водорода.**
3. Оптимизация условий (использование различных щелочей, их эквивалентов и растворителей, Таблица 1) позволила получить **26** с выходом **57%**. **На самом деле как растворители приведены только этанол и этанол-вода.**
4. Из приведенных данных следует, что положение карбонильной группы мостика относительно хромофорной системы оказывает сильное влияние на спектральные свойства и квантовые выходы (стр.17). **Следовало объяснить, как построена хромофорная система и роль в ней карбонильной группы.**
5. ИК спектроскопия в сухом хлороформе однозначно подтвердила наличие нековалентных взаимодействий (стр. 17). **Необходимы экспериментальные данные.**
6. Нет единообразия в представлении ЭСП. Например, на стр. 19 рис. 7 и 8. На рис. 8 отсутствует УФ область, что не позволяет сравнить ЭСП двух изомеров ба и бв и сделать вывод о влиянии строения хромофорной системы на ЭСП.
7. Протонирование атома азота приводило к исчезновению ПЗ-эффекта и гипсохромному сдвигу максимума поглощения (Схема 34). **Экспериментальные данные ЭСП отсутствуют.**

Замечания относятся к несущественным ошибкам оформления или неточностям и ни в коей мере не умаляют несомненных достоинств и высокого уровня рецензируемой работы.

В работе А.Г. Львова определено и развито новое научное направление: синтетическая химия этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в получении несимметричных светочувствительных ДАЭ. Разработаны удобные методы синтеза ди- и триарилзамещенных циклопентенонов и циклогексенонов и синтезирован широкий ряд ранее неизвестных светочувствительных ДАЭ, содержащих в качестве ароматических остатков производные тиофена, бензола, оксазола, тиазола, имидазола, пиразола. Впервые проведено систематическое исследование химических превращений данного класса кетоэфиров и фотохимических свойств полученных несимметричных ДАЭ.

По тематике, методам исследования и полученным научным результатам диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия.

По актуальности, уровню исполнения, объёму, новизне полученных результатов диссертационная работа А.Г. Львова «Несимметричные светочувствительные диарилэтены: синтез, свойства и прикладной потенциал», соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842) и является завершённой научно-квалификационной работой, а ее автор несомненно заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Заведующий кафедрой технологии  
тонкого органического синтеза  
и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева  
доктор химических наук, профессор



В.П. Перевалов

Контактные данные:

Перевалов Валерий Павлович  
125047, г. Москва, Миусская пл., 9  
Телефон: 8-(499)-978-99-51  
e-mail: [pvp@mustr.ru](mailto:pvp@mustr.ru)

*Подпись А.Г. Львова  
уполномочен  
член секретаря*



*(Н.К. Калинин)*