

Директору Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, председателю диссертационного совета 24.1.092.01 академику Михаилу Петровичу Егорову

Я, **Носова Эмилия Владимировна**, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ), согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы 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 в Диссертационный совет 24.1.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

 Носова Эмилия Владимировна

14 ноября 2022 г.

Подпись Носовой Эмилии Владимировны заверяю

ученый секретарь УрФУ

кандидат технических наук, доцент



М.П.

 В. А. Морозова

Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе **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 в Диссертационный совет 24.1.092.01
при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

1. ФИО: Носова Эмилия Владимировна

2. Год рождения: 20.02.1974 г

Гражданство: Российская Федерация

3. Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 28

Телефон + 7 (343) 375-45-01

Адрес электронной почты: emilia.nosova@urfu.ru

4. Место основной работы, должность: профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

5. Другие места работы: старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института органического синтеза им. И.Я. Пастовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)

6. Ученая степень: доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия)

7. Ученое звание (по специальности, кафедре): доцент (02.00.03 – Органическая химия)

8. Основные работы, опубликованные в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций):

- 1) Moshkina T.N., Nosova E.V., Kopotilova A.E., Savchuk M.I., Nikonov I.L., Kopchuk D.S., Khalymbadzha I.A., Slepukhin P.A., Ganebnykh I.N., Charushin V.N. Synthesis and photophysical properties of pyridyl- and quinolinyl-substituted bis(arylthienyl)pyridines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, v. 427, art. № 113805.
- 2) Moshkina T.N., Nosova E.V., Kopotilova A.E., Savchuk M.I., Nikonov I.L., Kopchuk D.S., Slepukhin P.A., Kim G.A., Lipunova G.N., Charushin V.N. Synthesis and photophysical properties of pyridyl- and quinolinyl-substituted 4-(4-aminophenyl)quinazolines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022, v. 429, art № 113917.
- 3) Moshkina T.N., Nosova E.V., Kopotilova A.E., Ośmiałowski B., Reguant A.I., Slepukhin P.A., Lipunova G.N., Taniya O.S., Kalinichev A.A., Charushin V.N. (A)symmetric chromophores based on cyano and fluorine-substituted 2,3-bis(5-arylthiophen-2-yl)quinoxalines: Synthesis, photophysical properties and application prospects. *Dyes and Pigments*, 2022, v. 204, art № 110434.
- 4) Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V., Lipunova G.N., Valova M.S., Slepukhin P.A., Sadieva L.K., Charushin V.N. Synthesis and photophysical properties of 2-aryl-4-

(morpholin-4-yl)quinazoline chromophores: The effect of π -linker moiety. *Dyes and Pigments*, 2022, v. 206, art № 110592.

- 5) Moshkina T.N., Nosova E.V., Permyakova J.V., Lipunova G.N., Zhilina E.F., Kim G.A., Slepukhin P.A., Charushin V.N. Push-Pull Structures Based on 2-Aryl/thienyl Substituted Quinazolin-4(3H)-ones and 4-Cyanoquinazolines. *Molecules*, 2022, v. 27, art. 7156.
- 6) Nosova E.V., Lipunova G.N., Zyryanov G.V., Charushin V.N., Chupakhin, O.N. Functionalized 1,3,5-triazine derivatives as components for photo- and electroluminescent materials. *Organic Chemistry Frontiers*, 2022, v. 9, pp. 6646-6683.
- 7) Nosova E.V., Kopotilova A.E., Ivan'kina M.A., Moshkina T.N., Kopchuk D.S. Synthesis of 5-(4-bromophenyl)- and 5-(5-bromothiophen-2-yl)-substituted 3-aryl[1,2,4]triazolo[4,3-c]quinazolines. *Russian Chemical Bulletin*, 2022, v. 71 (7), pp. 1483-1487.
- 8) Krinochkin A.P., Shtaitz Y.K., Savchuk M.I., Kopchuk D.S., Slovesnova N.V., Kovalev I.S., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N. Solvent-Free Synthesis of 2-[(Di)aminophenyl]-1,3,4-oxadiazoles. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2022, v. 58 (7), pp. 1064-1066.
- 9) Slovesnova, N.V.; Minin, A.S.; Belousova, A.V.; Ustyugov, A.A.; Chaprov, K.D.; Krinochkin, A.P.; Valieva, M.I.; Shtaitz, Y.K.; Starnovskaya, E.S.; Nikonov, I.L.; et al. New TEMPO-Appended 2,20 -Bipyridine-Based Eu(III), Tb(III), Gd(III) and Sm(III) Complexes: Synthesis, Photophysical Studies and Testing Photoluminescence-Based Bioimaging Abilities. *Molecules* 2022, v. 27, pp. 8414-8434.
- 10) Taniya O.S., Khasanov A.F., Varaksin M.V., Starnovskaya E.S., Krinochkin A.P., Savchuk M.I., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Kim G.A., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N. Azapyrene-based fluorophores: Synthesis and photophysical properties // *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45(45), 20955-20971.
- 11) Lipunova G.N., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. 1,2,4,5-Tetrazine derivatives as components and precursors of photo- and electroactive materials // *Organic Chemistry Frontiers*, **2021**, 8(18), 5182-5205.
- 12) Moshkina T.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Zhilina E.F., Slepukhin P.A., Nikonov I.L., Charushin V.N. The Rh(III)-catalysed C-H/N-H annulation of 2-thienyl- and 2-phenylquinazolin-4(3H)-ones with diphenylacetylene // *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45(19), 8456-8466.
- 13) Moshkina T.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Valova M.S., Petrusevich E.F., Zalesny R., Ośmiałowski B., Charushin V.N. Substituted 2-(2-hydroxyphenyl)-3H-quinazolin-4-ones and their difluoroboron complexes: Synthesis and photophysical properties // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2021**, 252, art № 119497.
- 14) Krinochkin A.P., Kopchuk D.S., Kim G.A., Shevyrin V.A., Egorov I.N., Santra S., Nosova E.V., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. Highly-luminescent DTTA-appended lanthanide complexes of 4-(multi)fluoroaryl-2,2'-bipyridines: Synthesis and photophysical studies // *Polyhedron*, **2021**, 195, art № 114962.

- 15) Moshkina T.N., Le Poul P., Barsella A., Pytela O., Bureš F., Robin-Le Guen F., Achelle S., Nosova E.V., Lipunova G.N., Charushin V.N. Electron-Withdrawing Substituted Quinazoline Push-Pull Chromophores: Synthesis, Electrochemical, Photophysical and Second-Order Nonlinear Optical Properties // *European Journal of Organic Chemistry*, **2020**, 2020 (33), 5445-5454.

Доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры органической и биомолекулярной химии
Химико-технологического института
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

Носова Эмилия Владимировна

14 ноября 2022 г.

Подпись Носовой Эмилии Владимировны заверяю,
ученый секретарь УрФУ
кандидат технических наук, доцент,



/ В. А. Морозова

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

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

Создание новых эффективных подходов к синтезу новых фотохромных ди(арил/гетарил)этеннов является одной из важнейших задач современной органической химии. Дизайн фотохромов с заданными характеристиками фотопереключения необходим для получения фотоуправляемых материалов в различных областях прикладной химии, техники и медицины: основы для устройств оптической памяти, переключателей для органической электроники, молекул, способных управлять процессами в биологических системах. Молекулярный дизайн для увеличения эффективности фотохромного переключения диарилэтеннов направлен на обеспечение свободного вращения арильных/гетарильных фрагментов при центральной двойной связи и конротаторного механизма фотоциклизации, для которого необходимо существование молекулы в фотоактивной антипараллельной конформации. В связи с этим разработка универсального синтетического подхода к светочувствительным несимметричным диарилэтенам с целью изучения их фотохимических свойств является актуальной проблемой.

Учитывая огромную важность соединений ряда ди(арил/гетарил)этеннов, сферу их применения в различных областях науки и техники, значимость для развития приоритетных и критических технологий, диссертационная работа Львова А.Г., посвященная химическим превращениям этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, приводящим к новым типам несимметричных диарилэтеннов, изучению взаимосвязи структура–фотохимические свойства несимметричных диарилэтеннов и разработке функциональных фотопереключателей на основе несимметричных диарилэтеннов **является, без сомнения, актуальной.**

Интенсивно продолжающийся поиск новых органических компонент для фотоники и молекулярной электроники, выяснение зависимости оптической активности соединений от строения, синтез перспективных представителей невозможен без расширения и обновления фундаментальной синтетической базы таких соединений. **Научная новизна работы** заключается в том, что найдены эффективные синтетические подходы к уникальным несимметричным диарилэтенам, основанные на трансформациях этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. Реализован препаративный фотолиз производных циклопентенона, содержащих азольные, метилтиенильные либо цианопиррольные фрагменты с формированием полизамещенных нафталинов и

многообразных бензоаннелированных гетероциклов. Предложены уникальные фотоактивные лиганды, а также флуорофоры, свойства которых зависят от облучения, природы растворителя и присутствия кислот.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что диссертанту удалось разработать стратегии синтеза новых классов несимметричных диарилэтенон, найти уникальные фотоперегруппировки, выявить взаимосвязи между структурой и фотохимическими свойствами. Решение проблемы разработки новых фотопереключаемых органических полевых транзисторов **имеет огромное значение для практических целей** и позволит обеспечить широкий круг устройств с высокой скоростью программирования, переключение которых достигается при одновременном действии приложенного напряжения и лазера.

Диссертационная работа Львова Андрея Геннадьевича содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературных данных, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы.

Обзор литературы содержит более 90 ссылок на современные источники по фотопереключаемым диарилэтенам и перспективам их применения в органической электронике. Приведены ссылки на ключевые обзорные работы, включая обзорные статьи диссертанта. Представлены теоретические аспекты фотореакций диарилэтенон. Отмечается, что достоинствами диарилэтенон являются термическая стабильность циклического фотоиндуцированного изомера и большое количество циклов переключения благодаря хорошей устойчивости. Автор диссертации приводит известные данные по областям применения диарилэтенон, таким как основа для устройств хранения информации, переключатели электрического тока, управляемые светом катализаторы и многие другие. Из обзора следует, что одна из стратегий дизайна диарилэтенон с улучшенными характеристиками заключается в дизайне несимметричных структур. Такое направление синтетической фотохимии, как необратимые фотохимические превращения диарилэтенон до настоящего времени оставалось малоизученным, в то же время этот подход открывает широкие перспективы создания новых органических соединений, в том числе гетероциклических, которые не представляется возможным синтезировать другими методами. Материал главы “Светочувствительные диарилэтенон: достижения и проблемы” охватывает необходимую информацию, в том числе новую, по заявленной теме, которая полностью раскрыта, что позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором, на фоне известных данных.

Обсуждение результатов приводится в главе 2 (стр. 17–135). Детальное ознакомление с материалами, приведенными в обсуждении результатов, с текстом автореферата, а также с публикациями Львова А.Г. позволяет сделать

вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута.**

В синтетической части диссертационной работы рассмотрено несколько приемов формирования несимметричных диарилэтанов на основе этиловых эфиров 3-око-4-арил/гетарилмасляной кислоты (соединений **2**). Алкилированием этих реагентов 2-бром-1-арил/гетарилэтан-1-онами с последующей циклизацией получены 2,3-диарил/гетарилциклопент-2-ен-1-оны, не замещенные по положениям 4 и 5. Конденсацией реагентов **2** с двумя молями ароматического/гетероциклического альдегида получены дивинилкетоны, способные к циклизации в этиловые эфиры 3,4,5-триарил/гетарил-циклопент-3-ен-2-оксо-1-карбоновой кислоты при катализе хлоридом олова либо хлористым водородом. На основе реагентов **2** и халконов были получены 2,3,5-триарилзамещенные циклогексеноны. Димеризацией диметилтиенил-содержащего кетозфира под действием щелочи был получен 2,3-бис(2,5-диметилтиофен-3-ил)-4-гидрокси-4-метилциклопент-2-ен-1-он.

Большое внимание уделено обсуждению конкурентных процессов. Обнаруженная реакция диалкилирования кетозэфиров выгодно использована для получения новых гетероциклических производных – триарилзамещенных циклопентатиофенов: 1,4-дикетопроизводные были подвергнуты реакции Пааля-Кнорра с реагентом Лавессона. Альтернативной реакции Назарову оказалась циклизация дивинилкетонов с участием *орто*-положения электронодонорного фрагмента, при которой образуются полизамещенные 1,4-дигидронафталины.

Исследованы реакции, позволяющие получить оригинальные продукты, недоступные другими методами. Катализируемая основанием фотоперегруппировка 2-фенилоксазол-содержащих кетозэфиров открывают возможности получения уникальных производных инданона. Разработан метод получения этиловых эфиров 3,4,6-триарилсалициловых кислот из 2,3,5-триарилзамещенных циклогексенонов.

Реализованы модификации несимметричных диарилэтанов: восстановление карбонильной группы до спиртовой либо метиленовой, реакции нуклеофильного присоединения-отщепления по карбонильной группе, нитрозирование либо галогенирование по альфа-положению к карбонильной группе, трансформация метильной группы в метиленовую и последующее нуклеофильное присоединение. Показано, что эти трансформации позволяют проводить настройку оптических свойств.

Разработаны ценные фотореакции, основанные на раскрытии 2-фенилоксазольного, 2-фенилимидазольного фрагментов при облучении. Продуктами этих фотопревращений стали полизамещенные нафталины, тионафтенy, имидазопиридины, хинолины, изохинолины и другие бензоаннелированные гетероциклы. Обнаруженные побочные процессы –

реакции деметилирования, миграции протона и другие – значительно обогащают синтетическую часть работы. Механизмы фототрансформации детально изучены с использованием экспериментальных и теоретических методов.

Все новые соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Получены данные рентгеноструктурного анализа для достаточного количества продуктов. Доказательство структуры новых полученных соединений выглядит надежным и убедительным, химизм процесса образования ключевых структур обсужден с использованием литературных данных.

Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная функциональным переключателям и электронным устройствам на основе несимметричных диарилэтинов. Рассмотрены фотоактивные лиганды – производные 2-пиридилимидазола, а также комплексы железа, способные необратимо менять магнитные свойства при облучении.

Выявлено, что органические полевые транзисторы, полученные на основе 2,5-диметилтиенил-3-, 2-фенил-4-метилоксазолил- и 2-фенил-4-метил-имидазолил-содержащих несимметричных диарилэтинов, характеризуются высокими значениями коэффициента переключения, широким окном памяти и хорошей стабильностью, имеется возможность настройки характеристик электронных устройств за счет варьирования структуры заместителей.

Имеется полное соответствие выводов целям и задачам работы. Все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Важно подчеркнуть, что работа носит мультидисциплинарный характер и сочетает классический органический синтез, фотохимические превращения, проведение ЯМР-экспериментов, теоретическое исследование с использованием квантово-химических расчетов, изучение люминесцентных, магнитных и каталитических свойств.

По материалам диссертационной работы опубликовано 37 статей в рейтинговых международных научных изданиях, результаты доложены на международных российских научных конференциях.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают содержание и научные результаты, полученные автором при работе над диссертацией.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако по работе можно сделать следующие **замечания**:

- 1) Обсуждение конкурентных реакций, представленное на стр. 20, было бы полезно сопроводить расчетными данными со значениями электронной плотности на атомах углерода бромметильной группы реагентов **3**,

метиленовой группе кетоэфиров **2** и, возможно, продуктов моноалкилирования **4**, которые склонны повторно алкилироваться. Без этих данных границы применимости реакции получились только качественные “при наличии определенных акцепторных заместителей”.

- 2) В некоторых случаях диссертант использовал неудачное название для заместителя/остатка. Например, в автореферате стр. 19 “в качестве ароматических заместителей бензол и оксазол” – правильное “фенил и оксазол”. На стр. 20 диссертации “электронакцепторного заместителя на основе нитробензола”, лучше “электроноакцепторного нитрофенильного заместителя”. На стр. 25 диссертации – “метоксибензол”, правильное “метоксифенил”.
- 3) В диссертации имеется несколько неточностей: на стр. 29 – верно “в кристалле дитиенилэтен **19a** представлен...” вместо **18a**; на стр. 157 – в подзаголовке должно быть написано “синтез дивинилкетонов **14** и **15**” вместо “**14** и **17**”.
- 4) В схеме 11 диссертации и схеме 5 автореферата группе соединений дивинилкетонного ряда дано 2 номера (**14** и **15**), и лишь значительно позже проясняется, что соединения **14** – те, из которых удалось синтезировать триарилзамещенные циклопентеноны, а соединения **15** – те, которые зациклизовались в 1-арил-4-арилиден-дигидронафталины. Можно было попытаться под схемой их синтеза разграничить соединения **14** и **15** по природе группы Ar¹, например, **14**: Ar¹ = Ph, 4-OMeC₆H₄, 2,5-Me₂Th, 2-Ph-5-Me-бензтиазол-4-ил; **15**: Ar¹ = 3,4,5-(OMe)₃C₆H₂, 3-OMeC₆H₄, 2-Ph-тиазол-4-ил, 3-Th, 2-Th.
- 5) На некоторых схемах (например, схемы 30 и 33 в автореферате) было бы желательно подписать продолжительность облучения, а на некоторых рисунках (например, рис. 8 и 22 в диссертации) – через какое количество секунд после начала облучения получены линии.

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляет достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление замечательной работы в области органической химии.

Вопросы, по которым было бы интересно узнать мнение диссертанта:

- 1) Схема 30 автореферата (в диссертации схема 54a): влияли ли условия реакции на соотношение син-**88/89**?
- 2) Схема 33 автореферата (в диссертации схема 48): с чем связано использование большого избытка ДАБЦО при конверсии **69e** в **76e**? Исследовалась ли данная реакция в присутствии меньших или больших количеств ДАБЦО? Что представляет собой остаток реакционной массы при конверсии **69e** в **84** и может ли быть достигнута более полная конверсия?

3) Схема 27 автореферата (в диссертации схема 41): осуществима ли более эффективная конверсия **63c** в бензотиофен **78** при использовании бóльшего избытка ДАБЦО?

Заключение

В работе соискателя Львова Андрея Геннадьевича развито новое научное направление, заключающееся в получении несимметричных светочувствительных диарилэтанов на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, а также в фототрансформациях несимметричных диарилэтанов с формированием уникальных карбоциклических и гетероциклических соединений. Представленная работа по актуальности проведенного исследования, его объему, новизне, научной и практической значимости, достоверности выводов и полученным результатам соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор Львов Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Оппонент Носова Эмилия Владимировна

ученая степень: доктор химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия,
ученое звание: доцент по кафедре органической химии (специальность 1.4.3. Органическая химия)
должность: профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),
E-mail: emilia.nosova@urfu.ru, тел.: 8(343)3754501.


«26» декабря 2022 г

Полное название организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес организации: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

E-mail: rector@urfu.ru

официальный телефон организации: +7 (343) 375-45-07

Подпись Носовой Эмилии Владимировны заверяю

ученый секретарь УрФУ

кандидат технических наук, доцент,




В. А. Морозова
« 26 » ДЕК 2022 2022