

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, **Травень Валерий Федорович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, согласен 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.

Заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева)



Травень Валерий Федорович

14 ноября 2022 г.

Подпись Травеня Валерия Федоровича заверено
ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева,
кандидат технических наук,



/ Н.К. Калинина

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

| | |
|--|---|
| Фамилия, имя, отчество оппонента | Травень Валерий Федорович |
| Ученая степень | Доктор химических наук |
| Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация | 02.00.03. Органическая химия |
| Год защиты диссертации | 1981 |
| Ученое звание | профессор |
| Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) |
| Занимаемая должность | заведующий кафедрой |
| Почтовый адрес | 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9 |
| Телефон | +7 (499) 978-94-07 |
| Адрес электронной почты | valerii.traven@gmail.com |
| Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет | <ol style="list-style-type: none">1) Talalaev F.S., Frolova L.A., Bochkov A.Y., Babenko S.D., Gutsev L.G., Aldoshin S.M., Traven V.F., Troshin P.A. Efficient OFET-based optical memory and photodetectors using a novel BODIPY dye // J. Mater. Chem. C. – 2023. – V. 11. – № 2. – P. 742–749. DOI: 10.1039/D2TC04478A.2) Traven V.F., Cheptsov D.A., Dolotov S.M., Ivanov I. V, Khudyakov D. V, Barachevsky V.A. 7-Dialkylamino-3-[1,5-diaryl(3-pyrazolinyl)]coumarins: two-photon absorption in solution and in polymer film // Mendeleev Commun. – 2021. – V. 31. – № 4. – P. 520–522. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.07.028.3) Traven V.F., Cheptsov D.A., Svetlova J.I., Ivanov I. V, Cuerva C., Lodeiro C., Duarte F., Dunaev S.F., Chernyshev V. V. The role of the intermolecular $\pi \cdots \pi$ interactions in the luminescence behavior of novel coumarin-based pyrazoline materials // Dyes Pigm. – 2021. – V. 186. – P. 108942. DOI: |

| | |
|--|--|
| | <p>10.1016/j.dyepig.2020.108942.</p> <p>4) Traven V.F., Cheptsov D.A., Mamirgova Z.Z., Solovjova N.P., Martynenko V.M., Dolotov S.M., Krayushkin M.M., Ivanov I. V. Photolysis of 3-(1-acyl-5-aryl-3-pyrazolinyl)coumarins— Effective Fluorescence Decay // Photochem. Photobiol. – 2020. – V. 96. – № 4. – P. 798–804. DOI: 10.1111/php.13211.</p> <p>5) Traven V.F., Cheptsov D.A. Sensory effects of fluorescent organic dyes // Russ. Chem. Rev. – 2020. – V. 89. – № 7. – P. 713. DOI: 10.1070/RCR4909.</p> <p>6) Barachevsky V.A., Valova T.M., Venidiktova O. V, Melekhina V.G., Mityanov V.S., Traven V.F., Cheptsov D.A., Krayushkin M.M. Photochemical study of electrocyclization of 4-aryl-5-hetarylimidazolones for information optical recording // Mendeleev Commun. – 2020. – V. 30. – № 3. – P. 328–331. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.023.</p> <p>7) Traven V.F., Cheptsov D.A., Solovjeva N.P., Ivanov I. V, Kalmykov K.B., Chernyshev V. V. Steric structure of 3-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)coumarins // J. Mol. Struct. – 2020. – V. 1207. – P. 127765. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.127765.</p> <p>8) Obrezkov F.A., Ramezankhani V., Zhidkov I., Traven V.F., Kurmaev E.Z., Stevenson K.J., Troshin P.A. High-Energy and High-Power-Density Potassium Ion Batteries Using Dihydrophenazine-Based Polymer as Active Cathode Material // J. Phys. Chem. Lett. – 2019. – V. 10. – № 18. – P. 5440–5445. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02039.</p> <p>9) Obrezkov F.A., Shestakov A.F., Traven V.F., Stevenson K.J., Troshin P.A. An ultrafast charging polyphenylamine-based cathode material for high rate lithium, sodium and potassium batteries // J. Mater. Chem. A. – 2019. – V. 7. – № 18. – P. 11430–11437. DOI: 10.1039/C8TA11572A.</p> <p>10) Traven V.F., Ivanov I. V, Dolotov S.M., Semakin A.N., Cheptsov D.A., Mamirgova Z.Z. Efficient Photooxidation of Aryl(hetaryl)pyrazolines by Benzoquinone // Photochem. Photobiol. – 2019. – V. 95. – № 4. – P. 924–930. DOI: 10.1111/php.13082.</p> |
|--|--|

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор

Травень Валерий Федорович

Подпись Травеня Валерия Федоровича заверяю

ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

кандидат технических наук,

Калинина



/ Н.К.

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

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

Актуальность диссертационного исследования

Фотоуправляемые молекулярные и супрамолекулярные структуры интенсивно изучаются, поскольку находят применение как в синтетической органической химии, так и в различных приложениях молекулярной электроники, прежде всего, в качестве функциональных фотопереклюателей, Диарилэтены (ДАЭ) в этих исследованиях, безусловно, занимают лидирующее положение. Несмотря на огромное число публикаций, появившихся в последние годы и посвященных изучению химии и фотохимических превращений различных производных ДАЭ, автор нашел свою нишу и предпринял разработку универсальных методов синтеза несимметричных светочувствительных ДАЭ на основе малоизученного класса соединений - этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. В представленной работе изучены их фотохимические свойства и превращения с целью создания оригинальных функциональных переключателей и новых синтетически перспективных фотохимических превращений.

Структура, объем и апробация работы.

Диссертационная работа состоит из введения; главы, посвященной анализу достижений и проблем в области светочувствительных ДАЭ; обсуждения результатов; выводов; экспериментальной части и списка литературы, содержащего 322 наименования. Объем диссертации: 313 страниц машинописного текста. По результатам работы опубликовано 37 статей в рецензируемых журналах и 9 тезисов докладов.

Наиболее значимые научные результаты

1. Систематически изучены 2 пути синтеза производных циклопентенона и циклогексенона:
 - на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов разработана универсальная синтетическая платформа для получения несимметричных светочувствительных ДАЭ;
 - в ходе исследования обнаружено новое кислотнo-катализируемое превращение триарилдивинилкетонoв в условиях реакции Назарова, заключающееся во внутримолекулярной атаке формирующегося карбокатионного центра по ароматическому заместителю.
2. Изучены перспективные химические модификации несимметричных ДАЭ, поскольку система 2,3-ди(гетарил)циклопентенона дает возможность синтеза самых разнообразных фотоактивных этенов посредством реакций как по карбонильной, так и по соседней с ней метиленовой группе в условиях генерации соответствующей енольной формы.
3. При изучении спектрально-кинетических свойств несимметричных ДАЭ получены ценные результаты, обусловленные, с одной стороны, эффектом «двойной несимметричности», а именно влиянием положения карбонильной группы, а с другой стороны – эффектом внутримолекулярных водородных связей в циклопентенoновом кольце; в частности, установлены четкие зависимости квантовых выходов флуоресценции от структурных факторов.
4. Особого внимания заслуживают результаты диссертанта, полученные при изучении необратимых фотохимических превращений ДАЭ. Все химики-органики знают, что анализ таких превращений требуют особого искусства, поскольку фотохимические реакции проводятся с крайне малыми количествами исходных реагентов. Диссертант не только сумел разобраться с характером фотохимических превращений ДАЭ, но и успешно их оптимизировал, изменяя растворитель и вводя в реакционные смеси различные дополнительные реагенты.

5. Диссертант внес определенный вклад и в фотофармакологию, получил интересные примеры дезактивации биологически активных соединений при их облучении.
6. Диссертант показал высокое мастерство при изучении механизмов обнаруженных им превращений ДАЭ и при анализе их побочных фотореакций. В ходе соответствующего исследования ему удалось установить, что добавление аминов в реакционную массу позволяет избежать ряда нежелательных побочных фотореакций ДАЭ, связанных с образованием триплетного возбужденного состояния субстрата и синглетного кислорода. Кроме фотохимического синтеза, этот эффект был использован для улучшения светоустойчивости фотохромных соединений.
7. Получен ряд результатов, имеющих значительный интерес в прикладных целях:
 - изучены фотоактивные лиганды, позволяющие обратимо и необратимо менять свойства (в т.ч., магнитные) комплексов переходных металлов при облучении;
 - получена серия OFET устройств нового поколения с превосходными значениями коэффициента переключения, широким окном памяти и хорошей стабильностью.

Замечания по работе.

Серьезные замечания по существу работы отсутствуют. Можно возразить автору работы лишь по интерпретации некоторых результатов и высказать ряд редакционных претензий.

1. Автор утверждает, что «ЦВА позволил впервые исследовать возможность электрохимической циклизации ДАЭ на основе циклопентенона и оценить абсолютное (???) положение уровней граничных орбиталей ВЗМО и НСМО». Реакции, протекающие в растворителе, не могут быть источниками данных об абсолютных

значениях энергий граничных орбиталей химических структур по причине их сольватации.

2. Автор заявляет, что «соединение **29e** с двумя тиофеновыми заместителями оказалось весьма неустойчивым и подвергалось деструкции при растворении в дейтерированном хлороформе. Стабильность **29a,b**, по-видимому, обусловлена внутри- и межмолекулярными водородными связями гидроксильной группы с оксазольными циклами». Это объяснение спорно, поскольку в хлороформе водородные связи устойчивы вследствие отсутствия конкуренции со стороны растворителя. Скорее эти соединения должны были бы подвергнуться деструкции в процессе синтеза в метаноле, который препятствует функционированию внутримолекулярных водородных связей.
3. Ключевые промежуточные и целевые соединения правильнее называть ди(гетарил)этенами.
4. Получение несимметричных ДАЭ на основе циклогексенона реакцией халконов с производными ацетоуксусного эфира (реакции кетоэфиров **2** с халконами **18**) автор неверно называет аннелированием.
«Аннелированием в органическом синтезе называют разновидность циклизации, при которой к существующей циклической системе достраивается карбо- или гетероцикл». Уверен, что это определение прекрасно известно диссертанту, поскольку в работе имеется солидный раздел, посвященный бензоаннелированию гетероциклов в ходе фотоперегруппировок ДАЭ. Речь, очевидно, идет о технической ошибке.
5. Автор одинаково часто употребляет слова «обуславливает» и «обусловлено». Хорошо бы сохранять в этих словах одинаковый корень. В этом случае - «обуславливает» и «обусловлено».

Конечно, высказанные замечания относятся лишь к оформлению работы и ни в коей мере не ставят под сомнение основные результаты диссертации.

Заключение

Представленные в диссертации результаты свидетельствуют о высокой эффективности проведенного исследования. Автором разработано значительное число оригинальных путей синтеза несимметричных ДАЭ и их термических и фототрансформаций, измерены и обсуждены фотофизические свойства значительного числа фоточувствительных соединений, обозначены области их практического применения. Здесь уместно отметить, что, не умаляя заслуг диссертанта, представленные им достижения основываются на солидном фундаменте работ, ранее проведенных в лаборатории гетероциклических соединений ИОХ. Об этом, кстати, диссертант неоднократно упоминает в своем труде.

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 Травень Валерий Федорович

Заслуженный деятель науки РФ

ученая степень: доктор химических наук по специальности 02.00.03.

Органическая химия,

ученое звание: профессор

должность: заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

E-mail: valerii.traven@gmail.com, тел.: +7 (499) 978-94-07

Я согласен на обработку моих персональных данных

27.01.2023



Подпись Травеня Валерия Федоровича заверяю,
ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева
кандидат технических наук,



Н.К. Калинина