

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 запасаения 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 запасаения 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 кислотно-катализируемое превращение триарилдивинилкетонов 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 циклопентеноновом 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