Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Федорова Ольга Анатольевна, д.х.н., проф., Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Захарова Алексея Владимировича на тему ***««Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенов»***, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия в диссертационный совет
Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова

Подпись О.А. Федоровой заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук

Е.Н. Гулакова

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Федорова Ольга Анатольевна

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 02.00.03 – Органическая химия

3. список публикаций оппонента:

1. A. M. Agafontsev, T. A. Shumilova, P. A. Panchenko, S. Janz, O. A. Fedorova, E. A. Kataev. Utilizing a pH-Sensitive Dye in the Selective Fluorescent Recognition of Sulfate // *Chem.—Eur. J.*, **2016**, V 22, № 42, P. 15069-15074.

2. Oshchepkov Alexander S., Shumilova Tatiana A., Namashivaya Siva R., Fedorova Olga A., Khrustalev Viktor N., Kataev Evgeny A « Design of hybrid macrocycles for selective binding and sensing of fluoride in aqueous solution » // *Journal of Organic Chemistry*, **2018**, 83, 2145–2153.

3. Lebedeva Anna Y., Fedorova Olga A., Tsvetkov Vladimir B., Grinberg Valerij Y., Grinberg Natalia V., Burova Tatiana V., Dubovik Alexander S., Babievsky Kirill K., Fedorov Yury V. « Novel 18-crown-6-ether containing mono- and bisstyryl dyes derived from pyridine moiety as fluorescent dyes for non-covalent interaction with DNA » // *Dyes and Pigments,* **2018**, 157, 80-92.

4. A.S. Oshchepkov, R.R. Mittapalli, O.A. Fedorova, E.A. Kataev, Naphthalimide-based polyammonium chemosensors for anions: study of binding properties and sensing mechanisms // Chemistry - A European Journal, **2017**, Vol. 23, no. 40, P. 9657–9665.

5. D. V. Berdnikova, T. Paululat, G. Jonusauskas, S. M. Peregudova, O. A. Fedorova. Protonation-Gated Dual Photochromism of a Chromene–Styryl Dye Hybrid // *Org. Lett.*, **2017**, V. 19, № 20, P. 5633-5636.

6. D. V. Berdnikova, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, G. Jonusauskas. Supramolecular Tuning of Energy Transfer Efficiency and Direction in a Bis-Chromophoric Styryl Dye // *Dyes. Pigm.*, **2018**, V. 151, P. 227-232.

7. E P.A. Panchenko, A.N. Arkhipova, M.A. Zakharko, O.A. Fedorova, Yu.V. Fedorov, D.E. Arkhipov, G. Jonusauskas, Controlling photophysics of

styrylnaphthalimides through TICT, fluorescence and E,Z-photoisomerization interplay // *Phys. Chem. Chem. Phys*, **2017**, Vol. 19, № 10, P. 1244–1256.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

5. занимаемая должность: заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова

Подпись О.А. Федоровой заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук

Е.Н. Гулакова

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Захарова Алексея Владимировича на тему: «Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенов» по специальности 02.00.03 – «органическая химия»

Фотохимические реакции, происходящие под воздействием световой энергии, имеют важное значение в природе, а также в синтезе органических и неорганических веществ. Фотоперенос электрона с участием молекулы хлорофилла представляет собой первичный акт фотосинтеза. Примерами органических фотохимических реакций, проходящих с поглощением световой энергии, являются фотосинтез присоединение хлора к бензолу с образованием гексахлорциклогексана и сульфохлорирование алканов при получении алканлсульфонатов. Особенностью фотохимической активации является ее селективность. Поглощенные кванты света возбуждают и тем самым приводят в активное состояние отдельную связь или группу атомов в данной молекуле. В этом большое преимущество активации молекул светом по сравнению с термической активацией.

Явление фотохромизма - частный случай обратимых фотохимических превращений, используется в современных оптоэлектронных технологиях, таких как оптическая запись информации, средства оптической защиты документов, оптическая маркировка товаров, кодовые замки.

Фундаментальные исследования в области органической фотохимии, способствующие раскрытию потенциала использования энергии фотона для проведения тонких органических синтезов, является **актуальной научной задачей**, на решение которой направлена диссертационная работа Захарова Алексея Владимировича.

Диссертационная работа Захарова А. В. содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы. Обзор литературы

включает описание необратимых реакций фотоциклизации 1,2-диарилэтенов, сопровождаемых процессами окисления, элиминирования и перегруппировками. Выполненный литературный анализ показывает оригинальность и новизну запланированных в диссертационной работе исследований.

Обсуждение результатов состоит из двух основных частей. В первой части решалась задача разработки синтеза исходных соединений – гетарилэтанонов, а также получения 1, 2 – диарилэтенов на основе фуранона и циклопентенона. Вторая часть диссертационной работы посвящена комплексному исследованию синтетических и спектрально-кинетических аспектов фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенов (диарилэтенов).

Следует отметить, что на всех этапах проведения исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а **также получены новые оригинальные результаты**. Так, автором разработан удобный метод синтеза гетарилэтанонов на основе производных оксазола и имидазола дезоксидацией (восстановлением) соответствующих *N*-оксидов. Предложенные условия восстановления под действием PCl_3 в коллидине позволили синтезировать гетарилэтаноны оксазольного и имидазольного рядов с высокими выходами. Впервые показано, что эффективным агентом дезоксидации *N*-оксидов является комплекс трихлорида фосфора с 2,4,6-коллидином. Синтез 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов был осуществлен по разработанному ранее в лаборатории методу, диарилэтены фуранового ряда синтезировали с использованием последовательных процессов алкилирования арилуксусных кислот и циклизации образующихся промежуточных соединений.

Основное внимание в диссертационной работе уделено фотоиндуцированной перегруппировке диарилэтенов. При фотооблучении растворов диарилэтенов наблюдаются последовательные процессы фотоциклизации и раскрытие гетероциклических фрагментов через разрыв

связи углерод-гетероатом. Следует отметить, что обнаруженный процесс является региоселективным, т.е. для большинства исследованных соединений наблюдается единственный процесс фотопревращения, а также селективный, поскольку образуется единственный продукт реакции. Следует отметить также, что реакция является общей для широкого круга исследованных соединений. Было проанализировано влияние структурных факторов и природы заместителей на протекание фотореакции.

Несомненным достоинством работы является то, что механизм фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенов был проанализирован с использованием оптической спектроскопии и расчетных квантово-химических методов. Было установлено, что механизм реакции включает фотоиндуцированную внутримолекулярную. Фотосенсибилизация синглетного кислорода была доказана введением в реакционную среду аминов, способных предотвращать образование триациламинов.

Строение и состав полученных в работе соединений подтверждены с помощью комплекса физико-химических методов анализа: ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения и ESI-TOF.

Практическая значимость работы заключается в разработке удобного метода синтеза гетарилэтанонов на основе производных оксазола и имидазола дезоксидацией (восстановлением) соответствующих *N*-оксидов. Впервые был предложен имидазол в качестве эффективного аддитива для предотвращения окислительных процессов фотодеградации фотохромных соединений (диарилэтенов и спиропиранов) как в растворах, так и в полимерных материалах.

Таким образом, Захаровым Алексеем Владимировичем выполнено интересное и обстоятельное исследование, направленное на исследование новых фотохимических превращений в ряду 1,2-дигетарилэтенов. Автором предложены подходы к получению неизвестных ранее 1,2-дигетарилэтенов, а также механизмы фотохимической трансформации данного класса

соединений. **Основные положения и выводы диссертации обоснованы** и не вызывают сомнений.

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых международных рецензируемых научных изданиях и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

С результатами работы следует ознакомить химиков, работающих с гетероциклическими соединениями в МГУ, НИОПИК, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском Университете, Южном Федеральном Университете, Институтах органической химии в Екатеринбурге, ИНЭОС РАН.

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

1. В диссертации с использованием разработанного метод синтеза гетарилэтанонов на основе оксазола и имидазола были получены целевые соединения с различными донорными и акцепторными группами. Однако, в синтезе диарилэтенов на основе 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов и 3,4-диарилфуран-2(5H)-онов оксазолы и имидазолы с акцепторными заместителями не использовались. Существует ли ограничения метода синтеза по природе заместителя?

2. Могут ли заместители в фенильном ядре при гетероциклическом фрагменте фенилгетарилэтена оказывать влияние на фотохимическое поведение соединения?

3. Известно, что генерацию синглетного кислорода определяют в присутствии молекул-ловушек, например, дифенилбензофурана. По степени возникающей окраски окисленной молекулы-ловушки определяют эффективность генерации синглетного кислорода (квантовый выход). Не уместно ли было и в работе использовать такой стандартный подход?

4. Можно ли подтвердить, что не происходит исчезновение циклического фотопродукта, поглощающего в области 500нм, если проводить фотолиз в анаэробных условиях? Это могло бы подтвердить участие синглетного кислорода в термической деградации.

5. Фотосенсибилизация синглетного кислорода происходит, как правило, с участием триплетного возбужденного состояния молекулы. Не измерялись ли времена жизни возбужденных состояний 1,2-диарилэтенов, которые могли бы подтвердить образование триплетов и участие 1,2-диарилэтенов в генерации синглетного кислорода?

Высказанное замечание ни в коей мере не умаляет достоинств работы. В целом работа производит впечатление очень хорошей работы в области органического синтеза.

Учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, достоверность выводов, считаю, что диссертация соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Захаров А. В., несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова

Контактные данные:

тел.: +7(910)4221085, email: fedorova@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным

оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28.

Тел.: +7(499) 1359280; e-mail: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись Федоровой О. А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН (Гулакова Е. Н.)