Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
Южный научный центр
Российской академии наук»
(ЮНЦ РАН)

пр. Чехова, 41 г. Ростов-на-Дону, 344006
тел. (863) 250-98-29
тел./факс (863) 266-56-77
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru
ОГРН 1036168007105 ИНН/КПП 6168053099/616301001

07.11.2018 № 17 900 8115-1123/1

На №

Председателю Диссертационного совета
Д 02.222.01, созданного на базе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институту
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН),
доктору химических наук, академику РАН
Егорову Михаилу Петровичу

119991, г. Москва, Ленинский проспект,
д. 47

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе 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 и представить официальный отзыв.

Приложение: Сведения о ведущей организации на 2 листах.

Председатель ЮНЦ РАН
д.г.н. С.В. Бердников

Исп. Саяпин Ю.А. sayapin@ipoc.rsu.ru

Сведения о ведущей организации

1. Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук».

2. Сокращенное наименование организации: ЮНЦ РАН.

3. Место нахождения: г. Ростов-на-Дону.

4. Почтовый адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41.

5. Сайт: http://www.ssc-ras.ru

6. Телефон: (863)250-98-29.

7. Факс: (863)266-56-77.

8. E-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru

9. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Karina S. Tikhomirova, Vitaly A. Podshibyakin, Evgenii N. Shepelenko, Yurii V. Revinskii, Alexander D. Dubonosov, Vladimir A. Bren / Photo- and ionochromic indolyl(thienyl)maleimides containing naphthalimide linkers // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2018**, Volume 54, Issue 1, p 32.

2. Evgenii N. Shepelenko, Vitaly A. Podshibyakin, Yurii V. Revinskii, Karina S. Tikhomirova, Leonid D. Popov, Alexander D. Dubonosov, Igor N. Shcherbakov, Vladimir A. Bren, Vladimir I. Minkin / Bifunctional terpyridine/o-hydroxyimine chemosensors // *Journal of Molecular Structure*, **2018**, *1154*, p. 219.

3. Evgenii N. Shepelenko, Vitaly A. Podshibyakin, Karina S. Tikhomirova, Yurii V. Revinskii, Alexander D. Dubonosov, Vladimir A. Bren, Vladimir I. Minkin / Photo- and ionochromic thienyl(coumarinyl)thiazoles // *Journal of Molecular Structure*, **2018**, *1163*, p. 221.

4. E. Tolpygin, K. S. Tikhomirova, Yu. V. Revinskii, Zh. V. Bren, A. D. Dubonosov, V. A. Bren / *o*-Nitroarylidene imines, bifunctional fluorescent chemosensors for lanthanide cations and fluoride anions // *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *53 (11)*, p. 1651.

5. V. P. Rybalkin, S. Yu. Zmeeva, L. L. Popova, K. S. Tikhomirova, Yu. V. Revinskii, A. D. Dubonosov, V. A. Bren', V. I. Minkin / Photochromic benzo[*g*]indolyl fulgimide with modulated fluorescence // *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *53 (1)*, p. 29.

6. E. N. Shepelenko, N. I. Makarova, V. A. Podshibyakin, K. S. Tikhomirova, A. D. Dubonosov, A. V. Metelitsa, V. A. Bren, V. I. Minkin / Photochromic fluorescent indol-3-yl-substituted maleimides // *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2017**, *53 (3)*, p. 366.

7. Evgenii N. Shepelenko, Oganes G. Karamov, Vitaly A. Podshibyakin, Yurii V. Revinskii, Karina S. Tikhomirova, Alexander D. Dubonosov, Vladimir A. Bren and Vladimir I.

Minkin / Synthesis, photo- and ionochromic properties of indolyl(thienyl)maleimides with phenanthroline receptor // *Arkivoc*, **2017**, part v, p. 196.

8. Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Enolimine-Ketoenamine Tautomerism for Chemosensing. Ch.10. P. 229-252. In: Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology (Ed. L. Antonov). Wiley-VCH: Weinheim, Germany. 2016. 401 p.

9. A.V. Metelitsa, O.G. Nikolaeva, A.S. Cheprasov, O.Yu. Karlutova, A.A. Burtseva, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, V.I. Minkin. Photochromic compounds with high level of colorability based on spiropyrans of coumarin series. J. Photochem. Photobiol. A. **2016**. V. 321. P. 12–18

10. Yu. A. Sayapin, S. A. Nikolaevskii, N. I. Makarova, E. A. Gusakov, I. O. Tupaeva, I. V. Dorogan, A. V. Metelitsa, V. I. Minkin / Synthesis, structure, and photoluminescence properties of bis[2-(1,3-benzoxazol-2-yl-κN)-4,5-dichloro-3-(ethoxycarbonyl)phenolato-κ*O*]zinc(II) // *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2016**, Volume 52, Issue 7, p. 1018.

11. Vladimir P. Rybalkin, Sofiya Yu. Pluzhnikova, Lidiya L. Popova, Yurii V. Revinskii, Karina S. Tikhomirova, Oksana A. Komissarova, Alexander D. Dubonosov, Vladimir A. Bren, Vladimir I. Minkin / A novel approach to fluorescent photochromic fulgides // *Mendeleev Communications*, **2016**, *26 (1)*, p. 21.

12. Ю.А. Саяпин, С.А. Николаевский, Н.И. Макарова, Е.А. Гусаков, И.О. Тупаева, И.В. Дороган, А.В. Метелица, В.И. Минкин. Синтез, строение и фотолюминесцентные свойства {бис-[2-(бензоксазол-2-ил)-4,5-дихлор-3-(этоксикарбонил)феноксидо](κO,N, κO',N')}цинка(II). // ЖОрХ, **2016**, Т. 52, № 7, С. 1024-1027.

13. N.I. Makarova, A.V. Chernyshev, V.P. Rybalkin, S.Yu. Zmeeva, L.L. Popova, K.S.Tikhomirova, A.V. Metelitsa, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, V.I. Minkin. Photochromic and fluorescent benzo[b]furylfulgides. ARKIVOC. **2016**. V. 2016. No 6. P. 1-10.

14. O.G. Nikolaeva, E.N. Shepelenko, K.S. Tikhomirova, Yu.V. Revinskii, A.D. Dubonosov, V.A. Bren, V.I. Minkin. Bifunctional fluorescent and colorimetric "naked eye" aroylhydrazone chemosensors for Hg^{2+} and F^- ions detection. Mendeleev Comm. **2016**. V. 26. N 5. P. 402-404.

15. A.D. Dubonosov, V.A. Bren, V.I. Minkin, E.N. Shepelenko, K.S. Tikhomirova, A.G. Starikov, Yu.V. Revinskii. Photoswitchable dihetarylethene chemosensors for the selective "naked-eye" detection of fluoride anions. Tetrahedron. **2015**. V. 71. P. 8817–8822.

Верно:

Ученый секретарь ЮНЦ РАН

к.б.н. Н.И. Булышева

06.11.2018 г.

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
Южный научный центр
Российской академии наук»
(ЮНЦ РАН)

пр. Чехова, 41 г. Ростов-на-Дону, 344006
тел. (863) 250-98-29
тел./факс (863) 266-56-77
e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru
ОГРН 1036168007105 ИНН/КПП 6168053099/616301001
29.11.2018 № 17 900 2415-1251
На №

УТВЕРЖДАЮ»

Председатель Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН)

д.г.н. _____ С.В. Бердников

«29» ноября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Захарова Алексея Владимировича «Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность работы

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений, поскольку фотохимические реакции стильбенов (диарилэтенов) представляют не только фундаментальный интерес, но и находят значительное применение в синтезе полиароматических соединений. В ряду таких соединений особенно перспективны структуры, применяемые для разработки биологически активных субстанций и элементов для солнечных батарей. С момента открытия реакции фотоциклизации стильбенов с образованием фенантрена данное направление превратилось в обширную область исследований, включающую два основных вектора работ: использование фотоциклизации 1,2-диарилэтенов в органическом синтезе и изучение фотохромизма диарилэтенов (синтез, изучение свойств, создание фотоуправляемых материалов). В последние два десятилетия обратимые фотопревращения (процесс фотохромизма) диарилэтенов активно исследуются для создания практически важных материалов и устройств для фотоники и оптоэлектроники, в том числе молекулярных переключателей и элементов 3D оптической памяти. В связи с вышеизложенным, **диссертационная работа** Захарова Алексея Владимировича, которая посвящена изучению синтетического потенциала фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенов (диарилэтенов), оценки границы применимости реакции и исследованию некоторых механистических аспектов данного превращения, является, без сомнения, **актуальной**. Результаты такого

исследования могут найти применения в создании новых материалов различного практического назначения, в частности, нейтральных фотогенераторов кислот, функционально замещенных аналогов молекулярных моторов и элементов архивной оптической памяти.

Общая структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 187 страницах (включая приложения) и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы, включающего 212 наименований. Представленный текст диссертации логично структурирован и содержит 66 схем, 9 таблиц и 6 рисунков.

Литературный обзор

Литературный обзор отвечает теме диссертационной работе и посвящен необратимым фотореакциям диарилэтенов. В обзоре квалифицированно обсуждены необратимые фотоциклизации диарилэтенов (стильбенов), включая реакцию Мэллори и фотоиндуцированные сигматропные перегруппировки. По глубине содержания и полноте обсуждения литературных работ представленный текст литературного обзора вполне может быть рекомендован для публикации в качестве самостоятельного труда.

Научная новизна

Проведенные в диссертационной работе исследования можно подразделить на синтетические, связанные с разработкой диарилэтенов на основе производных циклопентенона и фуранона, и фотохимические, посвященные изучению границ применимости фотоиндуцированной перегруппировки полученных фоточувствительных соединений.

В синтетической части работы исследована реакция дезоксидации *N*-оксидов оксазолов и имидазолов и предложен эффективный метод синтеза исходных гетарилэтанонов, осуществлен синтез ранее неописанных производных гетарилфенилэтенов на основе циклопентенона и фуранона по ранее разработанному в лаборатории методу. Выходы ключевых соединений колеблются от умеренных до хороших, но эти методы позволяют получать диарилэтены с разнообразными гетероциклическими остатками.

Фотохимические исследования проведены для всех полученных диарилэтенов. Автором впервые исследованы границы применимости фотоиндуцированной перегруппировки 1,2-гетарилфенилэтенов (диарилэтенов) фуранонового и циклопентенонового рядов и установлено, что она носит общий характер: в нее вступают гетарилфенилэтены, содержащие в качестве гетарильных остатков производные имидазола, тиофена, фурана, тиазола, бензотиофена, индола и т.д. Найдено, что диарилэтены, с инверсными гетероциклическими заместителями (2-тиенильный, 5-тиазолильный остатки) подвергаются фотоиндуцированной перегруппировке, образуя производные дигидронафталина (реакция протекает без раскрытия гетероцикла). Перегруппировка представляется как синтетический метод получения конденсированных ароматических производных.

Проведено комплексное фотохимическое исследование фотоиндуцированной перегруппировки диарилэтенов, содержащих различные заместители в бензольном кольце и найдено, что наличие *орто*-заместителя способствует протеканию конкурирующей реакции рециклизации (фотохромный процесс), причем диарилэтены, содержащие в *орто*-положении фенильного остатка галогены (хлор, бром) подвергаются фотоциклизации с последующей стадией элиминирования, подтверждением чего явилось бромирование индола с помощью образующегося в процессе реакции бром-катиона.

Несомненным достижением диссертационной работы является исследование механизма этой новой фотоиндуцированной перегруппировки в ряду диарилэтенов. С помощью ЯМР- и УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов исследованы некоторые механистические аспекты данной реакции и предложен вероятный механизм, который включает каскадный процесс фотоциклизации / [1,n]-H сдвиг / рециклизации периферийного гетероцикла. Найдено, что наличие в *орто*-положении арильного остатка галогенов (хлор, бром) способствует протеканию реакции фотоциклизации через стадию элиминирования, что было подтверждено бромированием индола как внешнего субстрата.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает, поскольку для идентификации новых соединений диссертант грамотно применил комплекс физико-химических методов – спектроскопию ^{1}H, ^{13}C ЯМР и УФ, масс-спектрометрию высокого разрешения, элементный анализ. Успешно применены двумерные методики ЯМР.

Работа прошла достаточную апробацию, материалы были представлены на российских и международных конференциях. Результаты диссертационной работы нашли отражение в 4 опубликованных статьях.

Практическая значимость

Впервые изучена роль аминов в тушении синглетного кислорода, генерируемого в процессе фотоциклизаци 1,2-гетарилфенилэтенов и найдено, что наиболее эффективными из них являются третичные амины, которые предотвращают окислительные побочные процессы. Полученная совокупность данных позволило предложить имидазол в качестве эффективного аддитива для предотвращения окислительных процессов фотодеградации фотохромных соединений (диарилэтенов и спиропиранов) как в растворах, так и в полимерных материалах.

Замечания:

1. В работе изучены границы применимости исследуемой фотоперегруппировки и показано, что в реакцию вступают диарилэтены с различными пятичленными гетероциклами. Однако трудно оценить общность реакции, поскольку в каждом случае фотоперегруппировка изучена на одном примере.
2. В случае первичного и вторичного аминов образуются другие побочные продукты, в некоторых случаях выходы соизмеримы с целевыми продуктами, однако структуры этих соединений не установлены и не доказаны.
3. В диссертационной работе показано, что имидазол предотвращает фотодеградацию фотохромных соединений, однако нет данных по цикличности этих фотохромов в присутствии этого аддитива.

Следует подчеркнуть, что высказанные замечания касаются лишь обсуждения результатом работы, но не затрагивают существа диссертационной работы Захарова А. В. и не снижают ее общую высокую положительную оценку. Полученные автором результаты представляют несомненный научный интерес.

Заключение

В целом, несмотря на отмеченные замечания, диссертационная работа Алексея Владимировича Захарова «Фотоиндуцированная перегруппировка 1,2-гетарилфенилэтенов», представленная на соискание ученой степени кандидата

химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия является цельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и объему проведенных исследований диссертационная работа Захарова А. В. полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор, Захаров Алексей Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв на диссертацию А.В. Захарова принят на заседании лаборатории физической органической химии (протокол № 01/2018 от «09» ноября 2018 г.), утверждено на Заседании Учёного совета ЮНЦ РАН 29 ноября 2018 г. Присутствовало на заседании 16 членов Ученого совета ЮНЦ РАН. Результаты голосования: «за» – 16 человек, «против» – 0, «воздержалось» – 0, протокол № 8 от 29.11.2018 г.

Главный научный сотрудник Лаборатории физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук Дубоносов Александр Дмитриевич

Заведующий лаборатории физической органической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

кандидат химических наук Саяпин Юрий Анатольевич

Подписи д.х.н., г.н.с. лаборатории ФОХ ЮНЦ РАН Дубоносова А.Д. и к.х.н., зав. лаборатории ФОХ ЮНЦ РАН Саяпина Ю.А. удостоверяю

Ученый секретарь ЮНЦ РАН,
кандидат биологических наук Булышева Наталия Ивановна

344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»,
тел. (863) 250-98-25, (863) 266-56-77, e-mail: ssc-ras@ssc-ras.ru

«29» ноября 2018 г.