



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
(ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Большая Садовая ул., д. 105/42, г. Ростов-на-Дону, 344006. Тел.: (863) 218-40-00; (8634) 680-890; факс (863) 263-87-23
e-mail: info@sfedu.ru; www.sfedu.ru ОКПО 02069148; ОГРН 1026103165241; ИНН/КПП 6163027810/616301001

14.12.2022 № 203.02-45/3695

На № _____ от _____

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.01 на базе ФГБУН
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук академику
ЕГОРОВУ М.П.

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

В ответ на Ваше письмо № 12104-111.0/б.н.-у.с. от 09.11.2022 года сообщаем, что Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации 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, и подготовить отзыв на данную диссертацию в сроки, установленные п. 24 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842.

Обсуждение данной диссертационной работы предполагается провести в «Отделе строения и реакционной способности органических соединений» Научно-исследовательского института физической и органической химии Южного федерального университета.

С уважением

Ректор

Шевченко И.К.

Сведения об организации

по диссертации 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

Название организации	Южный федеральный университет
Почтовый адрес	344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
Юридический адрес	344006 г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42
web-сайт	https://sfedu.ru
Электронный адрес организации	info@sfedu.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Наименование подразделения	Отдел строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии

Публикации сотрудников организации по теме диссертации:

- 1) Tsybulin S.V., Pozharskii A.F., Filatova E.A., Ozeryanskii V.A., Gulevskaya A.V., Smolyak D.Y., Spiridonova D.V. Ethynylene-Bridged para-ortho-para-Linked Proton Sponge Trimer: Mono- and Tris(tetrafluoroborate) Protic Salts, Crystal Structures, Color Effects, and HCONMe₂/BF₄– Hydrogen-Bond Discrimination // Cryst. Growth Des. – 2021. – V. 21.– № 12. – P. 7247–7256. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01100.
- 2) Sayapin Y.A., Dorogan I.V., Gusakov E. A., Bang D.N., Tkachev V.V, Tupaeva I.O., Tran D.L., Nguyen T. Van, Duong T.N., Vu Dinh H., et al. New Reactions of Contraction of the o-Quinone Ring with the Formation of Derivatives of 2-(2-Indolyl)-cyclopenta[b]pyrrole-3,4-diones and Pyrindino[1,2-a]indoles: A Combined Experimental and Density Functional Theory Investigation // ACS Omega. – 2021. – V. 6.– № 28. – P. 18226–18234. DOI: 10.1021/acsomega.1c02033.
- 3) Getmanskii I.V., Zaitsev S.A., Koval V.V., Minyaev R.M., Minkin V.I. Computationally Designed Crystal Structures of the Supertetrahedral Ga₄C and Ga₄Si Solids // J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 125.– № 30. – P. 6556–6561. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c02687.
- 4) Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Acene-Linked Zethrenes and Bisphenalenyls: A DFT Search for Organic Tetraradicals // J. Phys. Chem. A. – 2021. – V. 125.– № 30. – P. 6562–6570. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c02794.
- 5) Rybalkin V.P., Zmeeva Yu.S., Popova L.L., Borodkin G.S., Tkachev V.V., Utenyshev A.N., Karlutova Yu.O., Dubonosova I.V., Chernyshev A.V., Dubonosov A.D., et al. A

- novel photochromic hetarylalkylideneisocromandione system // J. Photochem. Photobiol. A. – 2022. – V. 427. – P. 113793. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113793.
- Metelitsa A.V., Chernyshev A.V., Voloshin N.A., Solov'eva E.V., Dorogan I.V. Chromogenic properties of heterocyclic compounds: Barochromic effect of indoline spiropyrans in the gas phase // J. Photochem. Photobiol. A. – 2022. – V. 430. – P. 113982. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2022.113982.
- 6) Kolodina A.A., Steglenko D.V., Khodykina E.S., Gaponenko N.I., Galkina M.S., Demidov O.P., Metelitsa A.V. Unusual cyclization of N-imidazolyl quinone imines with the formation of thiadiazole ring and its subsequent recyclization // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32.– № 3. – P. 386–389. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.032.
- Chernyshev A. V, Solov'eva E. V, Rostovtseva I.A., Voloshin N.A., Demidov O.P., Shepelenko K.E., Metelitsa A. V. Photo- and ionochromic properties of new spirobenzochromene-pyranoquinoline // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32.– № 4. – P. 531–533. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.032.
- 7) Koval V.V., Kozlenko A.S., Minkin V.I., El-Sewify I.M., Lukyanov B.S. DFT modeling of indoline spiropyrans with a cationic substituent in the gas phase // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32.– № 4. – P. 467–470. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.013.
- 8) Metelitsa A.V., Chernyshev A.V., Demidov O.P., Makarova N.I., Rostovtseva I.A., Voloshin N.A., Solov'eva E.V., Tupaeva I.O., Mukhanov E.L., Gaeva E.B. Molecular platform based on a spiroindolinonaphthopyran of the diphenyloxazole series for the creation of polychromogenic molecular systems // Dyes Pigm. – 2022. – V. 207. – P. 110703. DOI: 10.1016/j.dyepig.2022.110703.
- 9) Tupaeva I.O., Demidov O.P., Vetrova E.V., Gusakov E.A., Krasnikova T.A., Popov L.D., Zubenko A.A., Fetisov L.N., Sayapin Y.A., Metelitsa A.V, et al. Synthesis, molecular structure and biological activity of Niii complexes based on substituted 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole // Mendeleev Commun. – 2022. – V. 32.– № 6. – P. 763–765. DOI: 10.1016/j.mencom.2022.11.018.
- 10) Ozeryanskii V.A., Marchenko A.V., Pozharskii A.F., Filarowski A., Spiridonova D.V. Combination of “Buttressing” and “Clothespin” Effects for Reaching the Shortest NHN Hydrogen Bond in Proton Sponge Cations // J. Org. Chem. – 2021. – V. 86.– № 4. – P. 3637–3647. DOI: 10.1021/acs.joc.0c03008.

Ректор ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»
 Доктор экономических наук
 Шевченко Инна Константиновна





МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
(ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Большая Садовая ул., д. 105/42, г. Ростов-на-Дону, 344006. Тел.: (863) 218-40-00; (8634) 680-890; факс (863) 263-87-23
e-mail: info@sfnedu.ru; www.sfnedu.ru ОКПО 02069148; ОГРН 1026103165241; ИНН/КПП 6163027810/616301001

10.01.2023г. № 203.02-45/6

На № _____ от _____



УТВЕРЖДАЮ:

Ректор Федерального
государственного автономного
образовательного
учреждения высшего образования
«Южный федеральный университет»

Шевченко И.К.

«10» января 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Фотохимические реакции представляют собой отдельную группу химических превращений, востребованных в решении разнообразных задач органического синтеза, фотофармакологии и химии материалов. Развитие этих направлений обеспечивается непрерывным расширением и совершенствованием инструментария химиков-органиков по получению светочувствительных соединений с заданными полезными свойствами. Эффективной стратегией для этого является создание универсальных подходов, когда определенный класс органических соединений может служить основой для получения целой линейки

разнообразных химических продуктов. Диарилэтены привлекают пристальное внимание исследователей благодаря возможности осуществления разнообразных практически полезных обратимых и необратимых превращений. При этом среди диарилэтенев до сих пор достаточно слабо представлены несимметричные структуры из-за отсутствия удобных методов получения таких соединений, что ограничивает потенциал применения диарилэтенев в синтетической фотохимии, фотофармакологии, фотонике и молекулярной электронике. В свою очередь, при этом возникает вопрос о влиянии несимметричности на фотохимические свойства диарилэтенев. Таким образом, диссертационная работа Львова А.Г., посвященная разработке универсального синтетического подхода к светочувствительным несимметричным диарилэтенам на основе малоизученного класса β -кетозэфиров, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов, с целью изучения их фотохимических свойств и получения новых классов фотофункциональных молекул и материалов на их основе, **является актуальной и практически значимой.**

Диссертационная работа Львова А.Г. состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка цитируемой литературы, содержащего 322 источника. Также в работе присутствуют два приложения с дополнительными материалами. Работа изложена на 313 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 11 таблиц и 62 схемы.

Во введении автором диссертации кратко сформулированы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость представленной работы, а также цели и задачи диссертационного исследования. В литературном обзоре обсуждаются достижения и проблемы в области изучения светочувствительных диарилэтенев с акцентом на несимметричные структуры и их свойства. Лаконичность этого раздела (9 страниц) обусловлена тем, что в последние несколько лет были опубликованы аналитические работы по ключевым для диссертации направлениям, включая обзорные статьи, опубликованные соискателем. Данный раздел показал актуальность исследований в области несимметричных диарилэтенев, в которых различаются все четыре заместителя

при двойной связи (для них автор предложил термин «дважды» несимметричные структуры), и их потенциал для развития новых необратимых фотореакций и создания фотопереключателей с заданными свойствами.

Обсуждение результатов состоит из пяти частей. В первой части автором обсуждается синтез новых несимметричных диарилэтенон с циклопентеноновыми и циклогексеноновыми центральными фрагментами на основе достаточно малоизученного класса β -кетозэфиров, этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов. Соискателем впервые показаны широкие возможности синтеза 2,3-диарилциклопент-2-ен-1-онов по Борше с различными гетероароматическими заместителями (включая производные азолов), а также их производных с дополнительной 2-оксоэтильной группой в пятом положении карбоцикла. Им предложены новые удобные подходы в получении несимметричных диарилэтенон исходя из этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов на основе аннелирования халконов, кислотно-инициированной циклизации дивинилкетон и окислительной димеризации. Таким образом, в этой части работы диссертантом разработан универсальный подход к синтезу несимметричных диарилэтенон на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов.

Во второй части работы впервые проведено комплексное изучение фотохромных свойств (максимумы полос поглощения, квантовые выходы и термическая стабильность) «дважды» несимметричных диарилэтенон. Показано, что «двойная несимметричность» оказывает ярко выраженный эффект на фотохромизм синтезированных соединений и должна учитываться в дизайне переключателей с заданными свойствами.

Эффект «двойной» несимметричности позволил обнаружить новый тип реакционной способности диарилэтенон, связанный с новой необратимой скелетной фотоперегруппировкой в нафталины и бензоаннелированные гетероциклы, что является важной синтетической находкой диссертанта. В третьей части работы проведено глубокое исследование синтетических возможностей и механизма этой интересной фотоперегруппировки. Найдено, что данная реакция позволяет получать широкий ряд *O*-, *S*-, *N*-, *C*-

функционализированных производных нафталина, карбазола, бензотиофена, хинолина и ряда других бензоаннелированных гетероциклов.

В четвертом разделе диссертации на основе разработанных синтетических методов её автором предложены новые фотопереклюкатели, обладающие дополнительными полезными свойствами. Синтезированы новые представители флуоресцентных диарилэтенон с дополнительной пуш-пульной системой в этеновом мостике. Тщательное изучение их фотохимических свойств позволило выявить природу эмиссии этих соединений, связанную с внутримолекулярным переносом заряда. Для этих фотопереклюкателей обнаружена необычная конкуренция процессов π -фотоциклизации и *E*-/*Z*-изомеризации, зависящая от полярности растворителя. В этом же разделе предложены новые фотоуправляемые лиганды на основе 2-(пиридин-2-ил)имидазола и фенантролина, на основе которых были получены и охарактеризованы координационные соединения железа(II). Впервые на основе диарилэтенон с β -кетэфирной группой при центральной двойной связи обнаружен и изучен эффект фотоуправляемой кето-енольной таутомерии. Изучены кинетические характеристики данного процесса и определены факторы, способствующие стабилизации енольного таутомера.

На основе полученных диссертантом диарилэтенон сотрудниками ИПХФ РАН было разработано новое поколение фотоуправляемых электронных устройств - органических полевых транзисторов (OFET). Эти устройства показали отличные характеристики – высокие коэффициенты переключения, термическую стабильность дискретных электронных состояний и быстрое программирование. В пятом разделе диссертации обсуждается влияние структуры диарилэтенон на характеристики полученных OFET транзисторов и механизм их программирования, в том числе, с привлечением результатов циклической вольтамперометрии. Таким образом, **научная новизна и практическая значимость** полученных результатов не вызывают сомнений.

В экспериментальной части подробно описаны использованные в работе методы анализа, методики получения и физико-химические характеристики вновь синтезированных соискателем органических соединений.

Тем не менее, несмотря на высокий уровень содержания и оформления диссертационной работы, по ней имеется ряд замечаний, носящих рекомендательный характер:

- 1) В экспериментальной части диссертации для большей части вновь синтезированных соединений отсутствуют ИК-спектры. Соискателю следовало бы привести данные ИК-спектроскопии по этим соединениям, которые могли бы быть полезны для идентификации входящих в их состав функциональных групп.
- 2) Из текста диссертации непонятно, были ли депонированы данные рентгеноструктурного анализа в Кембриджскую базу структурных данных?
- 3) В списке литературы приведены не вполне корректные ссылки на статьи, опубликованные в отечественных научных журналах. Для ряда цитируемых статей следовало бы указывать выходные данные их русскоязычных версий (например, для Успехов химии, а не Russian Chemical Reviews).

Указанные замечания (пожелания) не снижают научную ценность и значимость представленной работы, а также положительную общую оценку диссертации. В ходе выполнения исследования были использованы современные синтетические подходы и широкий комплекс физико-химических методов анализа, а также расчетные методы. Для объяснения результатов автор активно привлекает литературные данные. **Достоверность результатов диссертационной работы и выводы не вызывают сомнений.**

Результаты работы представлены на 9 конференциях и изложены в 37 статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, включая такие, как Organic Letters (5 статей), The Journal of Organic Chemistry (5 статей) и Journal of Materials Chemistry C (2 статьи). Опубликованные по теме диссертации материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**

Заключение

Таким образом, диссертационная работа «Несимметричные светочувствительные диарилэтены: синтез, свойства и прикладной потенциал» по новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем 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.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании Отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» 21 декабря 2022 г. (протокол № 02/22).

Отзыв составил Михайлов Игорь Евгеньевич, доктор химических наук (специальность 02.00.03 Органическая химия), профессор, главный научный сотрудник Отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (НИИ ФОХ ЮФУ).

Почтовый адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.

E-mail: mie@sfedu.ru, тел.: +7-989-504-8771

Профессор, доктор химических наук  Михайлов Игорь Евгеньевич

