

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» (ИОХ РАН) по диссертации **Львова Андрея Геннадьевича** на соискание ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Несимметричные светочувствительные диарилэтены: синтез, свойства и прикладной потенциал» по специальности 1.4.3 – Органическая химия в виде рукописи выполнена в Лаборатории гетероциклических соединений №3 ИОХ РАН и принята к защите 14 ноября 2022 г., протокол № 46 диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель, **Львов Андрей Геннадьевич**, гражданин РФ, заведующий совместной лабораторией фотофункциональных материалов Иркутского национального исследовательского технического университета и Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и спектральные свойства диарилэтенев азольного ряда» в 2014 году на диссертационном совете, созданном на базе ИОХ РАН, диплом кандидата наук КНД 005357 (решение ВАК от 6 апреля 2015 года № 326/нк-9).

Научный консультант – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений № 3 ИОХ РАН **Ширинян Валерик Зармикович**.

Официальные оппоненты:

1. Федорова Ольга Анатольевна, профессор, доктор химических наук, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем, заместитель директора ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук»;
 2. Травень Валерий Федорович, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой Сколтеха «Органические и гибридные материалы для преобразования и запасания энергии» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»;
 3. Носова Эмилия Владимировна - доцент, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина»
- дали положительные отзывы о диссертации.**

Ведущая организация – Научно-исследовательский институт физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ) – в своем положительном заключении на диссертацию (заключение составлено доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником Отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии ЮФУ Михайловым Игорем Евгеньевичем) указала, что диссертационная работа Львова А.Г. является законченным научно-квалификационным исследованием, и по новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, а также по уровню и количеству публикаций, 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.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям разработки новых методов органического синтеза, химии алициклических и гетероциклических соединений, синтетической и физической фотохимии.

На диссертацию и автореферат поступило 5 положительных отзывов, из них 2 полностью положительные от:

1. Федерального исследовательского центра «Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН), подписанный доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Дубоносовым А.Д.;
2. Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова, подписанный доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой органической и фармацевтической химии Насакиным О.Е. и кандидатом химических наук, доцентом кафедры органической и фармацевтической химии Беликовым М.Ю.

3 положительных отзыва с замечаниями от:

1. Югорского государственного университета, подписанный доктором химических наук, профессором Высшей нефтяной школы Клименко Л.С.;
2. Санкт-Петербургского государственного университета, подписанный доктором химических наук, профессором кафедры физической органической химии Института химии Болотина Д.С.;
3. Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, подписанный доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей Перваловым В.П.;

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, терминологии, а также дискуссионным вопросам о механизмах и условиях проведения реакций. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и опубликованных по теме диссертации статьях.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2), д.х.н. Д.С. Перекалин (заведующий лабораторией функционализированных элементоорганических соединений № 133 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), д.х.н., проф. В.В. Веселовский (заведующий лабораторией полинепредельных соединений № 7), чл.-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений № 8), д.х.н., доцент А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9), чл.-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11), д.х.н., проф. О.А. Ракитин (заведующий лабораторией полисераазотистых гетероциклов № 31), к.х.н. С.М. Иванов (научный сотрудник лаборатории медицинской химии № 17), к.х.н. М.Ю. Беликов (доцент кафедры органической и фармацевтической химии Чувашского государственного университета им. И.Н. Ульянова).

Соискатель имеет 55 работ, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в международных информационно-аналитических системах научного цитирования Web of Science и Scopus, из них 37 по теме диссертации (включая 7 обзоров). Также по результатам диссертационной работы имеются 9 тезисов докладов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

Обзоры:

- 1) Lvov A.G. Switching the Mallory reaction to synthesis of naphthalenes, benzannulated heterocycles, and their derivatives // J. Org. Chem. – 2020. – Т. 85, № 14. – С. 8749-8759.
- 2) Lvov A.G., Yokoyama Y., Shirinian V.Z. Post-modification of the ethene bridge in the rational design of photochromic diarylethenes // Chem. Rec. – 2020. – Т. 20, № 1. – С. 51-63.
- 3) Lvov A.G., Khusniyarov M.M., Shirinian V.Z. Azole-based diarylethenes as the next step towards advanced photochromic materials // J. Photochem. Photobiol. C. – 2018. – Т. 36. – С. 1-23.

Экспериментальные работы:

- 4) Glebov E.M., Semionova V.V., Lazareva S.K., Smolentsev A.B., Fedunov R.G., Shirinian V.Z., Lvov A.G. Solvent dependent photoswitching and emission of diarylethenes with a π -conjugated push-pull system // *J. Lumin.* – 2022. – Т. 241. – № 118472.
- 5) Lvov A.G., Mörtel M., Heinemann F.W., Khusniyarov M.M. One-way photoisomerization of ligands for permanent switching of metal complexes // *J. Mat. Chem. C.* – 2021. – Т. 9, № 14. – С. 4757-4763.
- 6) Lvov A.G., Herder M., Grubert L., Hecht S., Shirinian V.Z. Photocontrollable modulation of frontier molecular orbital energy levels of cyclopentenone-based diarylethenes // *J. Phys. Chem. A.* – 2021. – Т. 125, № 17. – С. 3681-3688.
- 7) Lvov A.G., Yadykov A.V., Lyssenko K.A., Heinemann F.W., Shirinian V.Z., Khusniyarov M.M. Reversible shifting of a chemical equilibrium by light: the case of keto–enol tautomerism of a β -ketoester // *Org. Lett.* – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 604-609.
- 8) Lvov A.G., Mörtel M., Yadykov A.V., Heinemann F.W., Shirinian V.Z., Khusniyarov M.M. Photochromic diarylethene ligands featuring 2-(imidazol-2-yl)pyridine coordination site and their iron(II) complexes // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2019. – Т. 15. – С. 2428-2437.
- 9) Lvov A.G., Kavun A.M., Kachala V.V., Lyssenko K.A., Shirinian V.Z. Photorearrangement of dihetarylethenes as a tool for the benzannulation of heterocycles // *Org. Biomol. Chem.* – 2019. – Т. 17, № 20. – С. 4990-5000.
- 10) Lvov A.G., Zakharov A.V., Lyssenko K.A., Kachala V.V., Shirinian V.Z. Dialkylation of Ethyl 4-(Het)aryl-3-oxobutanoates as a Route to 5-(2-Oxoethyl)cyclopentenones // *Synlett.* – 2019. – Т. 30, № 11. – С. 1321-1323.
- 11) Lvov A.G., Milevsky N.A., Yanina A.M., Kachala V.V., Shirinian V.Z. Aerobic dimerization of ethyl 4-thienyl-3-ketobutanoate toward a modifiable photochromic diarylethene precursor // *Org. Lett.* – 2017. – Т. 19, № 16. – С. 4395-4398.
- 12) Lvov A.G., Kavun A.M., Kachala V.V., Nelyubina Y.V., Metelitsa A.V., Shirinian V.Z. Structural and spectral properties of photochromic diarylethenes: size effect of the ethene bridge // *J. Org. Chem.* – 2017. – Т. 82, № 3. – С. 1477-1486.

- 13) Lvov A.G., Bulich E.Y., Metelitsa A.V., Shirinian V.Z. Facile synthesis of photoactive diaryl(hetaryl)cyclopentenes by ionic hydrogenation // RSC Adv. – 2016. – Т. 6, № 64. – С. 59016-59020.
- 14) Lvov A.G., Shirinian V.Z., Zakharov A.V., Krayushkin M.M., Kachala V.V., Zavarzin I.V. General photoinduced sequential electrocyclization/[1,9]-sigmatropic rearrangement/ring-opening reaction of diarylethenes // J. Org. Chem. – 2015. – Т. 80, № 22. – С. 11491-11500.
- 15) Lvov A.G., Shirinian V.Z., Kachala V.V., Kavun A.M., Zavarzin I.V., Krayushkin M.M. Photoinduced skeletal rearrangement of diarylethenes comprising oxazole and phenyl rings // Org. Lett. – 2014. – Т. 16, № 17. – P. 4532-4535.

ПОСТАНОВИЛИ

Диссертационный совет отмечает, что в рамках диссертационной работы соискателем **впервые выполнено** комплексное систематическое исследование синтеза, строения, химических превращений и фотохимических свойств несимметричных диарилэтен-циклоалкенонового ряда;

раскрыт синтетический потенциал этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в синтезе функционализированных циклопентенонов, циклогексенонов и их производных различного строения;

проведено исследование фотохимических, структурных, флуоресцентных, фармакологических, комплексообразующих, магнетохимических свойств синтезированных светочувствительных диарилэтен-циклоалкенонов и их производных; **исследовано** влияние строения на физико-химические характеристики несимметричных диарилэтен-циклоалкенонов: максимумы полос поглощения, квантовые выходы фотореакций и термическую стабильность;

изучены синтетические возможности и механизмические аспекты нового фотохимического превращения, фотоперегруппировки диарилэтен-циклоалкенонов в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **впервые** проведено систематическое исследование химических превращений этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов и их производных в функционализированные алициклические производные по реакциям циклизации 1,4-дикетон-циклоалкенонов и

дивинилкетонов, окислительной димеризации, а также взаимодействия с халконами и 1,4-дигетарилбут-2-ен-1,4-онами и разработана универсальная синтетическая методология для получения несимметричных светочувствительных диарилэтенон различного строения. **Исследовано** влияние структуры несимметричных диарилэтенон на физико-химические характеристики и **разработаны** рекомендации к получению светочувствительных молекул с заданными свойствами. **Обнаружена** новая фотоперегруппировка диарилэтенон, определены возможности, ограничения и механизм данного превращения. **Разработаны** подходы к фотофункциональным переключателям нового поколения для контроля флуоресцентных и магнитных свойств и таутомерных превращений.

Применительно к проблематике диссертации **результативно** (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) впервые были получены следующие научные результаты: **разработаны** удобные методы синтеза светочувствительных диарилэтенон циклопентенонового и циклогексенонового ряда с заместителями на основе бензола, нафталина, тиюфена, оксазола, тиазола и имидазола. **Обнаружено** новое кислотно-катализируемое превращение триарилдивинилкетон в условиях реакции Назарова, заключающееся во внутримолекулярной атаке карбокатиона по ароматическому заместителю. **Обнаружено** новое химическое превращение, окислительная димеризация этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов в производные 4-гидрокси-4-метилциклопент-2-енон, на основе которого предложен новый диарилэтен – «предшественник» для направленного синтеза фотохромов с заданными свойствами. **Изучены** реакции восстановления диарилэтенон на основе циклопентенон и кислотно-катализируемые превращения образующихся циклопентен(ди)олов. **Предложен** новый подход к диарилэтенам циклоалкенового ряда на основе реакции ионного гидрирования. **Исследовано** влияние «двойной» несимметричности молекулы на строение, спектральные свойства и квантовые выходы фотопереключаемых диарилэтенон. **Обнаружена** новая фотохимическая трансформация – перегруппировка диарилэтенон в производные нафталина и бензоаннелированных гетероциклов. **Показано**, что реакция позволяет получать O-, S-, N-, C-функционализированные производные нафталина, карбазола, бензотиюфена, хинолина и ряда других бензогетероциклов. С помощью расчетных

и экспериментальных методов определен механизм реакции и установлена ключевая роль подвижности атома водорода в интермедиатах реакции. Показано влияние реакционноспособных триплетных интермедиатов (вызывающих, в частности, образование синглетного кислорода) на фотохимические превращения диарилэтенон, и предложен способ их деактивации с использованием различных аминов. Предложены фотоактивные лиганды на основе фенантролина и 2-(пиридин-2-ил)имидазола для обратимого и необратимого изменения свойств комплексов переходных металлов под действием света. Впервые осуществлено обратимое управление кето-енольной таутомеризацией β -кетозэфиров посредством фотопереключения диарилэтенон. Изучены переключаемые свойства 5-арилиден-2,3-ди(гет)арилциклопент-2-ен-1-онов, спектральные и флуоресцентные свойства которых зависят от облучения, растворителей и присутствия кислот.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложены эффективные и удобные методы синтеза функционализированных алициклических производных, таких как 2,3-ди(гет)арилциклопент-2-ен-1-оны, 2,3-ди(гет)арил-5-(2-гетарил-2-оксоэтил)циклопент-2-ен-1-оны, 2,3-ди(гет)арил-4-гидрокси-4-метилциклопент-2-ен-1-оны, 2,3,4-три(гет)арилциклопент-2-ен-1-оны, этил-4-(гет)арилиден-3-гидрокси-1-(гет)арил-1,4-дигидронафталин-2-карбоксилаты, 2,3,5-три(гет)арилциклогекс-2-ен-1-оны, 2,3-ди(гет)арил-5-(гет)арилциклогекс-2-ен-1-оны. Разработан метод получения триарилзамещенных аналогов биологически активных эфиров салициловой кислоты. Продемонстрирован подход к управляемой деактивации диарилэтенон, аналогов комбретастатина А-4, обладающих антипролиферативной активностью. Предложен подход к повышению фотоустойчивости переключаемых молекул и материалов на их основе посредством использования аминов, таких как 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан и имидазол, в качестве стабилизирующих добавок. На основе разработанных в диссертационной работе несимметричных светочувствительных диарилэтенон коллегами из Института проблем химической физики РАН были получены высокоэффективные органические полевые транзисторы, характеризующиеся быстрым программированием, большими коэффициентами переключения,

широким окном памяти, а также хорошей цикличностью и стабильностью дискретных электронных состояний.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав, структура и свойства соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными одномерной ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , двухмерной ЯМР-спектроскопии (COSY, NOESY, HSQC, HMBC), ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения), рентгеноструктурного анализа, элементного анализа, а также спектрофотометрическими, флуоресцентными, магнетохимическими, электрохимическими и расчетными методами.

Идея базируется на обобщении и анализе литературных данных по синтезу и исследованиям фотохромизма и необратимых фотохимических превращений диарилэтиленов и их аналогов; в качестве отправной точки использованы результаты исследований фотопереключаемых 2,3-ди(гет)арилциклопент-2-ен-1-онов, проведенных в ИОХ РАН; в работе использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании и организации научного исследования, проведении экспериментов, обработке, обсуждении, интерпретации и обобщении результатов диссертационной работы. Выводы работы, отражённые в научных публикациях, базируются на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии. Соискатель осуществлял апробацию работ на профильных российских и международных научных конференциях и выполнял подготовку публикаций по научным исследованиям. Отдельные части исследования были выполнены при участии сотрудников Южного федерального университета и Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (исследование флуоресцентных и фотохимических свойств ряда синтезированных соединений), Института проблем химической физики (изготовление и изучение органических

полевых транзисторов), Университета Эрлангена-Нюрнберга (изучение магнетохимических свойств комплексов переходных металлов), Берлинского университета имени Гумбольдта (электрохимические исследования), Национального медицинского исследовательского центра онкологии имени Н. Н. Блохина (исследование биологической активности).

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по разработке универсальной методологии для получения несимметричных светочувствительных диарилэтенон на основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов и изучению их фотохимических свойств и превращений с целью разработки функциональных переключателей и новых синтетически привлекательных фотохимических превращений. Диссертационная работа соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, законченности исследования, концептуальности и взаимосвязи выводов. Опубликованные в печати работы и автореферат в полной мере отражают основное содержание работы. Тематика диссертации соответствует Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники РФ и Перечню критических технологий РФ.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а именно, в диссертации разработаны следующие теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение: впервые проведено систематическое исследование синтеза, строения, химических превращений и фотохимических свойств несимметричных светочувствительных диарилэтенон циклоалкенонового ряда с целью разработки функциональных переключателей и фоточувствительных материалов. На основе этил-4-(гетеро)арил-3-оксобутаноатов разработана синтетическая методология для конструирования функционализированных алициклических соединений, перспективных для использования в химии материалов, фото- и фармацевтической химии. На основании этого диссертационный совет принял решение присудить

Львову Андрею Геннадьевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени 18, против присуждения ученой степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН,

Член-корр. РАН



А.Д. Дильман

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.



Г.А. Газиева

15 февраля 2023 года