

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Быкова Василия Николаевича
«Строение и реакционная способность
фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Актуальность работы.

Диссертационная работа Быкова В.Н. посвящена актуальному вопросу органической химии и смежных областей, а именно исследованию строения и реакционной способности *пери*-арилоксихинонов, проявляющих фотохромные свойства в растворе и в твердой фазе. Исследуемая в диссертации группа соединений отличается от большинства других фотохромов тем, что для них характерна фотоиндуцированная арилтропия, тогда как для других классов чаще всего наблюдается процесс *E/Z*-изомеризации кратных связей. Выбор автором данной группы соединений соответствует современной тенденции исследований в области создания умных материалов и систем с фотоуправляемыми свойствами, в основе которых лежат органические структуры, проявляющие способность к образованию динамических ковалентных связей.

Структура и содержание диссертации.

Диссертационное исследование Быкова В.Н., изложенное на 172 страницах, имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, экспериментальная часть, выводы, список использованных источников (210 ссылок), приложения (данные 2D ЯМР и РСА).

В первом разделе представлен литературный обзор, посвящённый анализу современного состояния исследований в области изучения фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов. Представленный материал в достаточной степени соответствует тематике диссертационной работы. В обзоре отдельно рассматриваются вопросы синтеза и фотохромизма *пери*-арилоксихинонов, механизма их фотоиндуцированных превращений, а также применения данных структур. Автор делает обоснованный вывод о существенных пробелах в данной научной области и необходимости исследования фотохромизма *пери*-арилоксихинонов методами ЯМР-спектроскопии, изучения реакционной способности по отношению к фенолам, а также детального исследования их строения с использованием метода рентгеноструктурного анализа.

Второй раздел диссертационной работы посвящён обсуждению полученных Быковым В.Н. результатов. В начале раздела приводится информативный рисунок 29, отражающий суть проведенных исследований. Основная схема синтетических превращений (схема 13) включала начальное взаимодействие фталевого ангидрида и α -нафтола с образованием промежуточной кислоты 83, действием на которую далее пентахлоридом фосфора получен тетрацен 84. На последней стадии атом хлора соединения 84 подвергался реакции нуклеофильного ароматического замещения действием фенолов с образованием ряда структур 85-108. При этом соединения 86, 88-94, 96-108 автором синтезированы впервые.

Далее Быков В.Н. исследовал фотопереключение *пери*-арилоксихинонов на

основе нафтаценхинона с использованием электронной и ЯМР-спектроскопии. На примере соединения 85 продемонстрировано, что при облучении его растворов различной концентрации наблюдается образование фотоиндуцированной формы *ана*-85 с конверсией в 82% по данным ЯМР. Важно, что процесс может быть реализован облучением как УФ-светом, так и видимым с длиной волны 405 нм. Обратная реакция идет количественно при облучении светом другой длины волны (465 и 512 нм). К числу значимых результатов работы также можно отнести доказательство строения фотоиндуцированной структуры *ана*-85 методом РСА.

При последующем детальном исследовании фотостойчивости соединений с использованием ЯМР-спектроскопии обнаружено образование продукта гидролиза *ана*-изомера 110 при циклическом облучении соединения 85. Также подтвержден факт ускорения разложения *ана*-изомера при добавлении кислотных реагентов. Введение в фотомигрирующий арильный заместитель электроноакцепторного 1,3,4-оксадиазольного фрагмента повышало устойчивость к гидролизу.

При исследовании термической стабильности *ана*-изомеров обнаружено, что нафтаценхинон 103 с фрагментом оксадиазола в хлороформном растворе медленно переходит в исходный изомер, причем без побочных процессов. При этом доля *ана*-изомера снижается с 70% до 65% за 1 месяц. С использованием квантово-химических расчетов на примере структуры 108 подтверждена склонность исследуемых соединений к обратимой темновой реакции. Также, согласно данным расчетов, термический процесс перехода *ана*-108 в базовую структуру 108 протекает как 1,5-сигматропная О,О'-миграция арильной группы.

Далее было показано, что наивысшее значение квантового выхода (0.31) прямой фотореакции наблюдается для оксадиазолсодержащего *мета*-замещенного хинона 99. Для этой же структуры квантовый выход обратной реакции составил 0.15. При этом наличие электронодонорной метоксигруппы при оксадиазольном кольце (структура 108) существенно снижает квантовый выход как прямой, так и обратной реакции (0.06 и 0.05 соответственно).

Одними из наиболее значимых результатов работы являются данные по изучению взаимодействия *ана*-изомеров с фенолами. Установлено, что исследуемые соединения способны к образованию систем с динамической ковалентной С-О связью в результате присоединения фенолов по реакции окса-Михаэля. Квантово-химические расчеты показали, что производные нафтохинона в большей степени склонны к данному типу реакций по сравнению с производными нафтаценхинона. Динамические процессы подробно описаны на примере соединения 80. Для данной структуры показано, что она не вступает во взаимодействие с *трет*-бутилфенолом. При этом облучение раствора 80 в присутствии *трет*-бутилфенола, по данным ЯМР-спектроскопии, дало смесь *ана*-80 и аддукта 111. Облучение зеленым светом привело систему в исходное состояние. Аналогичная смесь получается при добавлении *трет*-бутилфенола к предоблученному раствору соединения 80, что доказывает термическую природу данной реакции.

Развивая исследование открытого динамического процесса, диссертант изучил добавление к облученному раствору соединения 80 ряда других фенолов. Так, описана сложная динамическая система на основе соединения 80 и 4-метоксифенола, в которой после облучения фиксируются различные варианты как

ана-форм, так и продуктов присоединения фенолов к ним. При последующем облучении зеленым светом система не возвращается в исходное состояние, а переходит в смесь соединений 80 и 114 (содержит метоксифенильный фрагмент), что, в том числе благодаря грамотному описанию автора, является вполне ожидаемым.

В завершение главы автор подробно описал исследование соединений в твердом виде. К наиболее важным результатам относится описанный диссертантом фотохромизм в твердом состоянии, который достаточно хорошо фиксируется невооруженным глазом (соединение 80, рисунок 60).

В экспериментальной части содержится перечень оборудования, использованного для физико-химического исследования строения соединений, методики осуществления синтезов и спектральные данные для полученных веществ, экспериментальные кристаллографические данные, а также использованные методы квантово-химических расчетов.

Обобщение полученных результатов в виде трех емких выводов отражено в заключении диссертационной работы.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Синтезирована серия новых *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона с варьируемыми заместителями в мигрирующей арильной группе. Исследовано влияние строения заместителей на оптические характеристики и параметры фотореакций (молярный коэффициент экстинкции, квантовый выход, конверсия в фотостационарном состоянии). Впервые фотохромные свойства данных соединений изучены методом ЯМР-спектроскопии, продемонстрирована возможность их многократного фотопереключения без значительной фотодеградации.

Установлено, что *пери*-арилоксихиноны образуют фотоуправляемую динамическую ковалентную систему с фенолами. Их *ана*-изомеры вступают с фенолами в реакцию окса-Михаэля с образованием 4-гидроксо-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов. Согласно квантово-химическим расчетам, реакция протекает через циклическое переходное состояние с синхронным образованием и разрывом связей. Образующиеся аддукты находятся в термодинамическом равновесии с *ана*-изомерами и полностью исчезают при облучении видимым светом, что позволяет осуществлять светоконтролируемое замещение арилокси-групп.

Впервые проведено систематическое рентгеноструктурное исследование *пери*-арилоксихинонов, подтверждено сохранение их фотохромных свойств в кристаллическом состоянии. Получена и исследована кристаллическая структура *ана*-изомера, обнаружена молекулярная предорганизация в исходных соединениях, потенциально облегчающая фотохимическую арилотропию в кристалле.

Степень обоснованности и достоверности полученных результатов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений. Состав и строение полученных соединений установлены современными физико-химическими методами, такими как ЯМР-спектроскопия, включая двумерные эксперименты; масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения; рентгеноструктурный анализ. Помимо этого, в исследовании использовались методы электронной спектроскопии, циклической

вольтамперометрии, а также квантово-химические расчеты.

Апробация полученных результатов.

Основные результаты диссертационной работы Быкова В.Н. опубликованы в виде трех статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ для опубликования материалов диссертаций. Работа прошла апробацию на международных и всероссийских научных конференциях с публикацией восьми тезисов докладов. Автореферат и публикации соответствуют материалу, представленному в диссертации.

Замечания по диссертационной работе.

Существенных недостатков в диссертации Быкова В.Н. не обнаружено, однако по работе можно сделать ряд замечаний:

1. Автор отдельно рассматривает синтез соединений 95 и 96 (рисунок 30, стр. 65), содержащих фенольный гидроксил. Их выходы составили 37 и 16% соответственно. При их синтезе использовались гидрохинон и дигидроксиазобензол, что, как указывает автор, могло привести к образованию продуктов с задействованием двух фенольных ОН-групп. Наблюдалось ли образование этих продуктов? В чем причины относительно низких выходов соединений 95 и 96? Кроме того, необходимо объяснить низкие выходы и иных соединений, например, структур с нафтильными фрагментами 93 и 94.

2. Исследовалась ли возможность использования в качестве базовых субстратов для синтеза целевых структур замещенных производных фталевого ангидрида и α -нафтола?

3. Для соединения 96 описан интересный пример стабилизации Z-конфигурации азобензольного фрагмента при циклических фотопревращениях с миграцией арильной группы (стр. 71, рис. 35). Проводилось ли исследование темновой стабильности данных структур во времени?

4. Как указано на стр. 74-75, слабый электроноакцепторный 1,3,4-оксадиазольный фрагмент при арильном кольце снижает склонность соединений к фотодеградации. Изучалось ли влияние на этот параметр классических электроноакцепторных заместителей?

5. В работе представлено описание фотоиндуцированных цветовых изменений для соединений в кристаллическом состоянии, например, для структуры 80 (рис. 60, стр. 101). Проводилось ли исследование оптических свойств исходной и фотоиндуцированной форм именно в твердом состоянии, без перевода объектов в раствор?

6. Также в работе имеется ряд опечаток и неудачных выражений:

– для соединения 85 на стр. 71 и на рисунке 36 указана фотоконверсия в 78%. При этом на стр. 68 для этого же соединения дано значение конверсии в 82%. Речь о разных экспериментах или имеется опечатка?

– на рисунке 46 (стр. 84) вместо номеров 80 и *ана*-80 указаны номера 14 и 14а.

– на рисунке 50 (стр. 89) нет обозначений А и В, тогда как в подписи к рисунку и в тексте упоминается о рисунках 50А и 50В.

– на странице 100 в предложении «Это соответствует изменениям, наблюдаемым в растворе (см. выше)» неконкретная отсылка без указания страницы (схемы).

– во втором выводе не очень удачное слово «частицами» в предложении

«Последние являются кинетически нестабильными частицами и находятся в равновесии с *ана*-изомерами».

– в экспериментальной части не указан выход продукта для соединения *ана*-85.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования Быкова В.Н.

Заключение.

Диссертация Быкова В.Н. по актуальности поставленных задач, уровню их решения, обоснованности выносимых на защиту положений и новизне полученных результатов, является законченным научным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Учитывая актуальность проведенного исследования, его научную и практическую значимость, высокий уровень обсуждения и достоверность полученных результатов, обоснованность сделанных выводов, считаю, что диссертационная работа «*Строение и реакционная способность фотопереключаемых пери-арилоксихинонов*» соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции), а ее автор, Быков Василий Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук по специальности

02.00.03 – Органическая химия,

доцент кафедры органической
и фармацевтической химии

ФГБОУ ВО «Чувашский
государственный университет
имени И.Н. Ульянова»



Беликов Михаил Юрьевич

01.12.2025 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»

Почтовый адрес: 428015, г. Чебоксары, пр-т Московский, д. 15

Телефон: +7 (8352) 45-24-68

Адрес электронной почты: belikovmil@mail.ru

