

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

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

Актуальность работы

Актуальность диссертационной работы Быкова В.Н. обусловлена растущим интересом к фотохромным соединениям, способным обратимо изменять структуру и свойства под действием света. Такие материалы рассматриваются как ключевые элементы будущих технологий, включая 3D-печать, флуоресцентную микроскопию сверхвысокого разрешения, создание умных покрытий, сенсоров и систем контролируемой доставки веществ. Однако для широкого внедрения необходимы фотоперекключатели с высокой стабильностью, функциональностью и воспроизводимостью свойств. *Пери*-арилоксихиноны представляют особый интерес как уникальное семейство фотохромов, функционирующих по механизму обратимой внутримолекулярной миграции арильной группы, которые отличаются сохранением фотохромизма в кристаллическом состоянии и значительным различием параметров между фотоизомерами, что делает их перспективными объектами для фундаментальных и прикладных исследований. Несмотря на то, что эти соединения были открыты еще в 1971 году, их потенциал до настоящего времени оставался недостаточно изученным. В связи с этим, систематические исследования строения, реакционной способности и фотоперекключаемости *пери*-арилоксихинонов, включая изучение их динамических ковалентных взаимодействий и поведения в кристаллическом состоянии, без сомнения, является **актуальным и перспективным** направлением органического синтеза и материаловедения.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа Быкова В.Н. имеет традиционную структуру, отражающую последовательность выполнения исследований и их научную обоснованность. Она включает введение, литературный обзор, четыре главы обсуждения результатов, выводы, список литературы и приложения. Общий объем составляет 172 страницы и содержит 13 схем, 61 рисунок и 26 таблиц, что подчеркивает комплексность и экспериментальный характер исследования.

Во главе **Введение** обоснована актуальность выбранной темы исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также сформулированы цель, задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор в данной работе представляет собой важную теоретическую основу исследования и охватывает ключевые направления, связанные с фотохромными материалами, механизмами фотоизомеризации и свойствами *пери*-арилоксихинонов как класса соединений. Его сильной стороной является то, что он не ограничивается только обзором узкой тематики, а рассматривает фотохромизм в широком контексте современных научных задач и применений, включая фотонные технологии, 3D-печать, биомедицинские системы и методы сверхразрешающей микроскопии. Благодаря этому удаётся показать место *пери*-арилоксихинонов среди других фотопереключаемых систем и обосновать необходимость их дальнейшего изучения. Кроме того, в обзоре приводятся исторические сведения о первых исследованиях *пери*-арилоксихинонов и анализируется ограниченность существующих данных, что подчёркивает оригинальность поставленных в диссертации задач. Упоминание известных фотохимических систем, таких как диарилэтены, азобензолы и спироаналоги, позволяет выделить уникальные свойства изучаемой группы соединений – их устойчивость, обратимость процессов и специфический механизм внутримолекулярной миграции. Литературный обзор завершается выявлением ключевых нерешённых научных вопросов, связанных с *пери*-арилоксихинонами: отсутствием данных о влиянии структуры на их фотохимические свойства, неизученными реакциями *ана*-изомеров с фенолами и нехваткой рентгеноструктурных исследований как исходных форм, так и фотоизомеров. Эти пробелы в знаниях формируют основу для постановки целей диссертации и определяют направление дальнейших исследований данного класса фотопереключаемых соединений.

Глава 2 – **Обсуждение результатов работы** является центральной частью диссертации и отражает результаты экспериментальных и теоретических исследований, выполненных автором. Она структурирована последовательно и охватывает весь цикл научной работы от синтеза соединений до анализа их свойств и установления закономерностей реакционной способности. Эта глава включает четыре крупных раздела, каждый из которых посвящён отдельному направлению исследования. Первый раздел описывает синтез новых *пери*-арилоксихинонов, включая оптимизацию методик получения, выбор условий и изучение влияния строения заместителей на выходы реакций. Показано, что модификация существующих синтетических подходов позволила

повысить эффективность получения ряда соединений и расширить химическое пространство целевых молекул. Во втором разделе исследуются фотохромные свойства синтезированных соединений, изученные методами электронной и ЯМР-спектроскопии. Рассматриваются ключевые параметры фотопереключения: коэффициенты экстинкции, квантовые выходы, устойчивость к многократному циклированию и термическая стабильность фотоизомеров. Особое внимание уделено влиянию структуры и природы заместителей на эффективность фотопереключения. Третий раздел посвящён реакционной способности фотогенерируемых *ана*-изомеров, где впервые показано их участие в ранее неизвестной *окса*-реакции Михаэля с фенолами. Автор демонстрирует возможность создания светоуправляемых динамических ковалентных систем и контроля обмена арилоксигрупп с помощью света. Четвёртый раздел содержит результаты рентгеноструктурного анализа, подтверждающие структурную предорганизацию молекул, объясняющую их фотохимическую активность. Также показано, что соединения сохраняют фотохромные свойства не только в растворе, но и в кристаллическом состоянии, что является ценным свойством для перспективных фотоматериалов. Таким образом, глава объединяет экспериментальные данные, теоретические расчёты и структурный анализ, демонстрируя полный путь исследования и научную новизну полученных результатов.

Экспериментальная часть диссертационной работы оформлена на высоком научном и методологическом уровнях. Методики синтеза соединений приведены в полном объеме и могут быть без труда воспроизведены специалистами из данной области. В описании полученных соединений содержатся все необходимые физико-химические и спектральные характеристики, однозначно подтверждающие соответствие приписываемым структурам. Для этого в работе использовался исчерпывающий комплекс современных физических методов исследования: ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, двумерная ЯМР спектроскопия, масс-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. Анализ свойств синтезированных веществ проводился с применением электронной спектроскопии, электрохимических измерений, а также квантово-химических расчетов и конформационного анализа. Таким образом, достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных автором выводов не вызывает никаких сомнений.

Диссертация завершается **выводами** к проделанной работе, которые полностью отражают достижение поставленной цели и задач исследования. В самом конце работы представлен список литературы из 210 источников, список сокращений и приложения, состоящего из ЯМР спектров, данных кристаллографии и деталей квантово-химических расчетов.

Научная и практическая значимость результатов. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы Быкова В.Н., характеризуются существенным научным и практическим значением, которые в первую очередь, определяется вкладом в фундаментальное понимание природы фотохимических процессов в *пери*-арилоксихинонах и развитием новых подходов к созданию светуправляемых молекулярных систем. Впервые была выполнена систематическая оценка влияния структуры мигрирующей арильной группы на ключевые фотохимические параметры, такие как квантовые выходы, молярные коэффициенты экстинкции, устойчивость к многократному переключению и термическая стабильность фотоизомеров, что ранее практически не изучалось. Полученные результаты дополняют существующие представления о механизмах фотоиндуцированной миграции и расширяют знания о фотохимии хинонов, что делает работу значимым вкладом в развитие органической и физической химии. С практической точки зрения важным результатом исследования является демонстрация возможности управляемого присоединения фенолов к фотогенерируемым *ана*-изомерам по новой *окса*-реакции Михаэля и создание светуправляемых динамических ковалентных систем, обладающих обратимостью и селективностью взаимодействий. Такой подход открывает перспективы применения *пери*-арилоксихинонов в адаптивных материалах, молекулярной электронике, системе контролируемой доставки лекарственных соединений, а также в модификации поверхностей и полимерных матриц. Кроме того, впервые проведённое рентгеноструктурное исследование ряда соединений, включая фотоизомер, доказало способность этих молекул сохранять фотохромные свойства в кристаллическом состоянии, что делает их перспективными кандидатами для создания фотоуправляемых актуаторов, сенсоров и интегрируемых оптоэлектронных компонентов. Результаты диссертационной работы имеют как фундаментальное, так и прикладное значение и создают основу для дальнейшего развития технологий, использующих управляемые светом химические процессы.

Новизна проделанных исследований и полученных результатов заключается в получении принципиально новых данных о структурных, фотохимических и реакционных свойствах *пери*-арилоксихинонов, ранее остававшихся недостаточно изученными как в растворе, так и в твёрдом состоянии. Впервые была синтезирована серия новых производных на основе нафтаценхинона с различными заместителями в мигрирующей арильной группе, что позволило выявить закономерности влияния строения на фотофизические характеристики, включая молярные коэффициенты

экстинкции, квантовые выходы фотопереключения, фотостационарные состояния и устойчивость к гидролизу и многократным циклам переключения. Существенным научным результатом является открытие ранее неизвестной обратимой *окса*-реакции Михаэля между фотогенерируемыми *ана*-формами *пери*-арилоксихинонов и фенолами, приводящей к образованию новых динамических ковалентных систем. Показано, что реакция может быть инициирована и остановлена светом, что представляет собой редкий пример управляемого фотоактивируемого обмена арилоксигрупп и позволяет использовать такие системы для разработки адаптивных материалов и функциональных платформ. Впервые проведено систематическое рентгеноструктурное исследование, как исходных форм, так и фотоизомера, что позволило выявить универсальную пространственную предорганизацию молекул, определяющую возможность фотохимической миграции. Также впервые продемонстрирована способность ряда соединений сохранять фотохромизм в кристаллическом состоянии, включая наблюдение обратимых изменений цвета при облучении кристаллов УФ и видимым светом. Совокупность полученных результатов формирует новое направление исследований данного класса соединений и существенно расширяет представления о механизмах светуправляемых химических процессов.

Обоснованность и достоверность результатов

Научные результаты, положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы полностью обоснованы и не вызывают сомнений. Достоверность результатов подтверждается применением комплекса различных методов анализа полученных соединений, а также детализированным описанием поставленных экспериментов. Результаты диссертационного исследования прошли независимую международную экспертизу в процессе подготовки и публикации научных статей. Работа прошла неоднократную апробацию на научных конференциях в виде устных докладов.

Публикации по теме работы

Результаты исследований Быкова В.Н. по теме диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных Web of Science/Scopus. Также опубликовано 8 тезисов докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Рекомендации по применению результатов диссертации

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при разработке новых фоточувствительных материалов и молекулярных устройств, основанных на управляемых светом химических процессах. Полученные фотостабильные и структурно предсказуемые *пери*-арилоксихиноны представляют интерес для создания сенсоров, оптоэлектронных компонентов, систем контролируемого переноса электронов и фотоактивируемых полимеров. Установленная возможность светууправляемого динамического обмена арилоксигрупп открывает перспективы применения в адаптивных покрытиях, химических носителях информации и биомедицинских носителях. Данные рентгеноструктурного анализа могут служить основой для рационального дизайна фотоуправляемых актуаторов и материалов с изменяемыми свойствами в твёрдом состоянии.

Текст и содержание **автореферата** Быкова В.Н. полностью соответствуют структуре и основным научным результатам диссертации, отражая ключевые положения, выносимые на защиту. В автореферат включены все существенные экспериментальные данные, выводы и научные положения, полученные в ходе исследования, без искажения их смысла или сокращения, влияющего на их научную значимость.

При ознакомлении с диссертационной работой возник ряд вопросов и комментариев:

1. На мой взгляд, обзор мог бы быть усилен более глубоким сравнением *пери*-арилоксихинонов с конкретными применяемыми в индустрии фотопереклочателями – например, с точки зрения квантовых выходов, фотостабильности, усталостной устойчивости и др. Также можно было бы расширить раздел по практическим применениям, включив больше современных примеров функционирующих материалов или прототипов устройств, использующих динамические ковалентные системы.

2. В работе не до конца раскрыт принцип выбора производных *пери*-арилоксихинонов на основе нафтаценхинона, включённых в сравнительный ряд (Рисунок 30). Учитывая, что многие фенольные производные являются коммерчески доступными, а синтез соответствующих арилоксинафтаценхинонов осуществляется в одну стадию с хорошими выходами, закономерным выглядит ожидание более широкого структурного разнообразия. Включение дополнительных заместителей, таких как Me, MeO, NO $\square$, CN, CO $\square$ R и других, а также варьирование их положения в ароматическом кольце позволило бы сформировать более репрезентативную выборку и получить глубокие выводы о взаимосвязи между структурой и свойствами соединений. Кроме

того, остаётся недостаточно обоснованным выбор именно оксадиазольного фрагмента в качестве гетероциклического заместителя; было бы полезно обсудить, рассматривались ли альтернативные гетероциклы и по каким критериям проводился окончательный выбор.

3. В разделе 2.2.3 обсуждается неустойчивость *ана*-формы соединения **85** в присутствии хлороводорода. Однако остаётся открытым вопрос о сравнительной устойчивости соответствующей *пери*-формы в аналогичных условиях. Уточнение, проводился ли такой эксперимент и каково поведение *пара*-изомера относительно *ана*-формы, позволило бы более полно оценить влияние протонной среды на реакционную способность исследуемой системы.

4. Большинство синтезированных соединений охарактеризовано методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии, однако для соединений **95-97** такие данные отсутствуют. Желательно пояснить причину отсутствия спектров — связано ли это с низкой растворимостью, нестабильностью соединений или иными факторами.

5. Несмотря на то, что работа изложена на высоком научном уровне, хотелось бы отметить один аспект, влияющий на удобство восприятия текста. В ряде случаев используется только номер соединения без уточняющего существительного, например: «2.3.2 Фотопереключаемые свойства **80**», «...слегка жёлтый **80**...», «Фотолиз **80**...». Более корректным и стилистически выверенным решением было бы использование поясняющих слов, таких как «соединение **80**», «производное **80**» или «антрахинон **80**».

Перечисленные замечания носят редакторский или дискуссионный характер и не снижают актуальности, новизны и практической значимости представленных результатов диссертации.

Заключение по диссертационной работе

Считаю, что диссертационная работа Быкова Василия Николаевича «Строение и реакционная способность фотопереключаемых *пери*-ариллоксихинонов» по актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню достоверности полученных экспериментальных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в последней редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей

существенное значение для развития органической химии: исследование структурных особенностей и реакционной способности фотопереключаемых *пери*-арилоксихинонов обладают ценностью для получения фотопереключателей с улучшенными характеристиками, а её автор, **Быков Василий Николаевич**, заслуживает **присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией синтеза антибиотиков,
преодолевающих резистентность
Федерального государственного бюджетного
научного учреждения «Научно-исследовательский
институт по изысканию новых антибиотиков
имени Г.Ф. Гаузе»

Тихомиров Александр Сергеевич



Контактные данные:

Раб. тел.: +7(499)246-99-80,

моб. тел.: 8(909)961-57-86;

e-mail: tikhomirov.chem@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.3 Органическая химия

Адрес места работы:

119021 г. Москва, ул. Б. Пироговская, д. 11, стр. 1

Дата: 02.12.2025

Тихомиров А.С.

Подпись Тихомирова А.С. заверяю:

Ученый секретарь ФГБНУ «Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе»

к.х.н. Кисиль О.В.

