

УТВЕРЖДАЮ:

Первый проректор

Федерального государственного

автономного образовательного учреждения

высшего образования «Южный

федеральный университет»,

доктор химических наук



А.В. Метелица

“01” декабря 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

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

Диссертационная работа В.Н. Быкова посвящена актуальной проблеме, находящейся на стыке современных органической химии и фотохимии, а именно исследованию структуры, свойств и реакционной способности перспективного класса фотопереключаемых соединений – *пери*-арилоксихинонов, способных под действием света претерпевать обратимую внутримолекулярную перегруппировку с миграцией арильной группы. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными свойствами, такими как термическая стабильность фотоиндуцированных изомеров, фотохромизм в кристаллическом состоянии, поглощение в видимом диапазоне для обеих изомерных форм и значительное изменение электронных свойств при переключении.

Разработка новых фотопереключателей с улучшенными характеристиками является востребованной задачей для развития современных технологий в области 3D-печати, молекулярной электроники, сенсорики, флуоресцентной микроскопии сверхвысокого разрешения и др. Благодаря этому факту в настоящее время наблюдается растущий интерес к химии органических фотохромных соединений, в целом, и *пери*-арилоксихинонов, в частности. Стоит отметить, что фотохромизм последних был открыт отечественными химиками в 70-е годы XX века, однако долгое время данный класс органических фотохромов был обделен широким вниманием мировой научной общественности, благодаря чему в химии *пери*-

арилоксихинонов осталось достаточно много «белых» пятен, часть из которых удалось заполнить в ходе выполнения данного диссертационного исследования.

Таким образом, **актуальность** темы диссертации не вызывает сомнений и обусловлена как фундаментальной значимостью изучения фотоиндуцированных арилотропных перегруппировок, так и практическим потенциалом *пери*-арилоксихинонов для создания фотоуправляемых систем.

Диссертационная работа является продолжением плановых исследований, посвященных разработке новых иницируемых светом процессов на основе обратимых и необратимых фотохимических реакций органических молекул, проводимых в Лаборатории фотоактивных соединений ИрИХ СО РАН и Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ) в рамках научных направлений и программ Министерства науки и высшего образования РФ и Российской Академии наук.

Рукопись диссертации построена традиционно для химических научных работ и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения полученных результатов (глава 2), экспериментальной части (глава 3), выводов, списка сокращений и списка цитированной литературы. Работа написана ясным научным языком, хорошо иллюстрирована (13 схем, 61 рисунок, 26 таблиц), содержит развернутый библиографический список из 210 источников, а также приложения с иллюстрациями и описанием спектров ЯМР, кристаллографическими и расчетными данными.

Обзор литературных данных (глава 1) обширен и хорошо систематизирован, в нём критически рассмотрены основные сведения о взаимосвязи структуры и фотохромных свойств *пери*-арилоксихинонов, механизмах их изомеризационных превращений и направлениях возможного практического применения. В конце 1 главы приводится заключение, в котором кратко обобщаются данные литературного обзора, подчеркиваются перспективные особенности *пери*-арилоксихинонов, а также перечисляется ряд нерешенных вопросов в данной области, который коррелирует с задачами диссертационного исследования.

Основные результаты работы изложены в главе 2 (обсуждение результатов) и содержат необходимые для диссертационной работы элементы **научной новизны и практической значимости**. Глава логично разбита на 4 раздела, а ее структура удачно отображена на рисунке 28, что облегчает дальнейшее восприятие работы. В ходе выполнения исследований автором были получены следующие основные научные результаты:

1. Синтезирована и исследована серия из 21 нового *пери*-арилоксихинона на основе нафтаценхинона с различными заместителями в мигрирующей арильной группе. Модификация литературной методики позволила увеличить выход промежуточного нафтаценхинона с 80% до 95%. Целевые *пери*-арилоксихиноны получали по одностадийной методике и выделяли без использования колоночной хроматографии с выходами от 14% до 86%.

2. Реализована стратегия введения 1,3,4-оксадиазольных заместителей в арильные группы *пери*-арилоксихинонов, в результате чего получены соединения с термически стабильными и устойчивыми к действию воды фотоиндуцированными *ана*-изомерами. Таким образом, автор не только получил новые фотохромы, но и подошел к решению ключевой проблемы класса, создав соединения, пригодные для длительного циклического использования.
3. Впервые детально изучено (с использованием спектроскопии ЯМР) влияние заместителей в мигрирующей арильной группе на ключевые фотофизические параметры соединений: коэффициенты экстинкции, квантовые выходы прямой и обратной реакции, конверсию в фотостационарном состоянии.
4. Установлена и детально исследована (экспериментально и теоретически) ранее неизвестная способность *ана*-изомеров арилоксихинонов обратимо реагировать не только с водой, спиртами и аминами, но и с фенолами. Выявлено, что они вступают в *окса*-реакцию Михаэля с фенолами с образованием ранее неизвестных аддуктов – 4-гидрокси-10,10-диарилоксиантрацен-9-онов. Данные аддукты находятся в термическом равновесии с исходными *ана*-хиноном и фенолом, однако его можно сдвигать, например, добавлением другого фенола, что приводит к динамическому обмену арилоксигруппами. Ключевое свойство данной системы заключается в возможности ее полной деактивации облучением видимым светом, который превращает все *ана*-хиноны обратно в химически инертные *пара*-изомеры, что "замораживает" состав смеси и фиксирует результат обмена. В результате был создан прототип фотоуправляемой динамической ковалентной системы для обмена фенольными фрагментами, что открывает перспективы для программируемого синтеза и функционализации материалов.
5. Проведено первое систематическое исследование молекулярных структур ряда *пери*-арилоксихинонов методом РСА: выращены монокристаллы шести *пара*-изомеров и, что особенно важно, *ана*-изомера (получены и описаны впервые); определены и проанализированы их кристаллические структуры; выявлена общая конформационная предорганизация, способствующая фотохимической арилотропии. Визуально и спектрально продемонстрировано обратимое изменение окраски кристаллов под действием УФ и видимого света, что доказывает принципиальную возможность фотоизомеризации в объеме кристалла, хотя ее эффективность ограничена глубиной проникновения света.

Перечисленные результаты демонстрируют не просто накопление новых данных, а целостный, многоуровневый вклад в химию *пери*-арилоксихинонов: от целенаправленного молекулярного дизайна, частично решившего проблему стабильности, через глубокое понимание "структура-свойства" до открытия

принципиально новой фотоуправляемой реакции и установления фундаментальных структурных основ фотоактивности этого класса соединений.

Исследование выполнено на высоком научном уровне с применением широкого спектра современных физико-химических методов: спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N (с использованием целого ряда двумерных методик), масс-спектрометрии высокого разрешения, электронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, рентгеноструктурного анализа (РСА), а также квантово-химического моделирования (DFT, TD-DFT). В экспериментальной части (глава 4) помимо описания спектроскопических и расчетных методов приводятся подробные методики синтеза промежуточных и целевых соединений, а также стандартный набор физико-химических характеристик и спектральных данных, необходимый для характеристики новых соединений. Расшифровка спектров ЯМР вынесена в Приложение и предоставляет полное соотнесение сигналов с соответствующими атомами. Таким образом, **достоверность** полученных результатов обеспечена корректным применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных и расчетных методов, согласованностью данных, полученных разными способами, и не вызывает никаких сомнений.

Результаты диссертации опубликованы в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах (3 статьи, включая обзорную в журнале «Chemistry – A European Journal» в соавторстве с одним из передовых специалистов в области органических фотохромов, профессором S. Hecht (Берлин, Германия)) и докладывались на российских и международных конференциях, что свидетельствует о признании работы научным сообществом.

Положения, выносимые на защиту, полностью соответствуют содержанию работы, логически вытекают из полученных результатов и убедительно обоснованы.

Рецензируемая работа выполнена тщательно и ответственно, принципиальных недостатков не обнаружено. Однако имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В работе присутствуют небрежности в графическом и стилистическом оформлении. В частности, на рисунке 1 перепутаны диапазоны значений $t_{1/2}$ для фотохромов Р- и Т-типа, а на рисунке 4 не везде корректно проведены линии, связывающие структуры и максимумы поглощения на диаграмме. Также были замечены грамматические ошибки и опечатки.
2. На стр. 7 дано неточное (упрощенное) определение явления фотохромизма, не полностью соответствующее приведенной ссылке на технический отчет ИЮПАК, посвященный органическому фотохромизму.
3. Отмечена нелогичная нумерация соединений в разделе «1.1.1. Спектральные свойства» литературного обзора. В частности, после упоминания в тексте только лишь соединения **1** на рис. 3 появляются соединения **12a** и **13**, при этом соединения **3-11** первый раз демонстрируются на рис. 4, а в тексте их описание встречается позднее.

4. В подразделах 2.2.1 и 2.2.2 второй главы диссертации при параллельном исследовании фотохромного поведения целевых соединений с помощью ЯМР и электронной спектроскопии использовались близкие по свойствам, но все же неидентичные растворители (CDCl_3 и CH_2Cl_2), что могло привести к не совсем точному определению фотофизических характеристик соединений. В ряде аналогичных случаев не указан растворитель, использованный для проведения спектрально-абсорбционных исследований.
5. Для соединений **77** и **78** отмечены низкие значения конверсии в фотостационарном состоянии, которые были связаны с образованием возбужденного состояния с переносом заряда. Однако в данном случае вызывает вопрос выбор условий облучения для проведения прямой и обратной фотореакции ($\lambda_{\text{обл}} = 365$ и 465 нм, соответственно). При этом максимумы полос поглощения *пара*- и *ана*-изомеров соединений находятся в диапазонах 438-487 и 533-589, соответственно. Возможно, увеличение длины волны облучающего света привел бы к повышению конверсии в ФСС.
6. Стоит отметить отсутствие сводной таблицы с фотофизическими характеристиками всех исследованных соединений, что осложняет систематизацию полученных данных. В таблице 6 приведены характеристики лишь для части из полученных *пери*-арилоксихинонов, при этом не указан использованный растворитель.

Данные замечания ни в коей мере не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы, выполненной на высоком профессиональном уровне. Очевидно, что полученные в нем результаты представляют как практический, так и теоретический интерес и могут быть использованы исследовательскими коллективами химических институтов и факультетов МГУ, СПбГУ, Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), ИОХ РАН (г. Москва), ФИЦ ПХФимХ РАН (г. Черноголовка), ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург), НИОХ СО РАН (г. Новосибирск) при проведении экспериментальных исследований, а также в курсах, посвященных химии гетероциклических соединений, люминофоров, красителей и динамических материалов на их основе. Текст автореферата, апробация полученных результатов на конференциях, а также три статьи, опубликованные автором в признанных международных журналах, в полном объеме передают содержание диссертационной работы. Выводы, сделанные автором, четко сформулированы, обоснованы и отражают основное содержание работы.

Содержание автореферата и диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в направлениях: 1) Выделение и очистка новых соединений; 2) Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; 7) Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа **соответствует** специальности 1.4.3. Органическая химия и **удовлетворяет всем требованиям** «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением

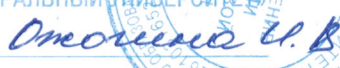
Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в последней редакции), предъявляемым ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Быков Василий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв подготовил старший научный сотрудник, заведующий Лаборатории специального органического синтеза Научно-исследовательского института физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет», кандидат химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия) Ожогин Илья Вячеславович.

Отзыв обсужден и единогласно утвержден на заседании Ученого совета НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (протокол № 06/25 от 14 ноября 2025 г).

Старший научный сотрудник, зав. лабораторией
специального органического синтеза НИИ
физической и органической химии
Южного федерального университета,
кандидат химических наук (специальность
1.4.3. Органическая химия)
тел.: +7(863) 218-40-00 доб. 11559;
e-mail: iozhogin@sfedu.ru

01.12.2025 г.


Ожогин Илья Вячеславович
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Личную подпись 
ЗАВЕРЕНО:
Начальник сектора 
« 01 » 12 20 25 г.

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ)
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42;
тел.: +7 (863) 218-40-00; факс: +7(863)-263-87-23;
e-mail: info@sfedu.ru
сайт: <https://sfedu.ru>