

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.03,

созданного на базе федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования

«Южный федеральный университет»,

по диссертации на соискание учёной степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21.09.2023,

протокол № 11

О присуждении **Козленко Анастасии Сергеевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Синтез, экспериментальное и теоретическое исследование спиропиранов, содержащих заряженный фрагмент»** по специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки) принята к защите 23 июня 2023 года (протокол заседания № 8) диссертационным советом ЮФУ801.01.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (ФГАОУ ВО) «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105/42, приказ № 225-ОД от 27.09.2022 года.

Соискатель Козленко Анастасия Сергеевна, 1995 года рождения, в 2019 году с отличием окончила федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону, Россия) по специальности 04.04.01 «Химия». В 2019 году поступила в очную аспирантуру Южного федерального университета по специальности 04.06.01 «Химические науки», где обучается по настоящее время. С 2015 года работает в Южном федеральном университете: до 2017 года

в должности лаборанта-исследователя в студенческой научно-исследовательской лаборатории синтеза динамических молекулярных систем НИИ ФОХ ЮФУ, с 2017 года в должности лаборанта-исследователя в лаборатории теоретического моделирования полифункциональных материалов НИИ ФОХ ЮФУ, а в 2020 году была переведена на должность младшего научного сотрудника в лаборатории специального органического синтеза НИИ ФОХ ЮФУ.

Диссертация выполнена в научно-исследовательском институте физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель – **Лукьянов Борис Сергеевич**, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории специального органического синтеза научно-исследовательского института физической и органической химии.

Официальные оппоненты:

1. **Аксенова Инна Валерьевна**, доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, профессор, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химико-фармацевтического факультета;

2. **Милов Алексей Александрович**, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории физической органической химии.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их высокой квалификацией в области органической химии, в частности, в области синтеза

гетероциклических соединений, в том числе производных индола, наличием публикаций в авторитетных рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Соискатель имеет **54** опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано **18** работ (**9** статей, **8** тезисов, **1** патент РФ), из них в научных изданиях, входящих в Перечень научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, представленных для защиты в диссертационные советы Южного федерального университета, опубликовано **9** работ; в научных изданиях, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и/или Web of Science, опубликовано **9** работ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Работы, отражающие полученные результаты, в которые диссертант внёс определяющий вклад:

1. New cationic spiropyrans with photoswitchable NIR fluorescence / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, I. A. Rostovtseva, N. I. Makarova, N. V. Demidova, V. V. Tkachev, G. S. Borodkin, A. V. Metelitsa, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – V. 297. – Art. No 122712. – DOI: 10.1016/j.saa.2023.122712

2. Особенности конденсации формилзамещенных индолиновых спиропиранов с солями 3*H*-индолия / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, Г. С. Бородин, В. И. Минкин, В. В. Быкусов, В. В. Ткачев, Б. С. Лукьянов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2023. – Т. 72, №4. – С. 979-989. – DOI: 10.1007/s11172-023-3863-9

3. A Modern Look at Spiropyrans: From Single Molecules to Smart Materials / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov // *Topics in Current Chemistry*. – 2023. – V. 381. – Art. No 8. – DOI: 10.1007/s41061-022-00417-2

4. Синтез и исследование структуры нового спиропирана с сопряженным винил-3*H*-индолиевым фрагментом и продукта его гидролиза / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, В. В. Ткачев, В. В. Быкусов, Н. В. Станкевич, С. М. Алдошин, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов // Химия гетероциклических соединений. – 2022. – Т. 58, №12. – С. 712-720. – DOI: 10.1007/s10593-023-03147-5
5. DFT modeling of indoline spiropyrans with a cationic substituent in the gas phase / V. V. Koval, **A. S. Kozlenko**, V. I. Minkin, I. M. El-Sewify, B. S. Lukyanov// Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32, №4. – P. 467-470. – DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.013
6. Novel polychromogenic fluorine-substituted spiropyrans demonstrating either uni- or bidirectional photochromism as multipurpose molecular switches / A. D. Pugachev, I. V. Ozhogin, N. I. Makarova, I. A. Rostovtseva, M. B. Lukyanova, **A. S. Kozlenko**, G. S. Borodkin, V. V. Tkachev, I. M. El-Sewify, I. V. Dorogan, A. V. Metelitsa, S. M. Aldoshin // Dyes and Pigments. – V. 199. – Art. No. 110043. – DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110043
7. Spiropyrans: мир молекул в движении / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин, И. М. иль Суфи, Б. С. Лукьянов // Химия гетероциклических соединений. – 2021. – Т. 57, №10. – С. 984-989. – DOI: 10.1007/s10593-021-03010-5
8. Квантово-химическое исследование строения и энергетических характеристик спиропиранов, содержащих катионный 3*H*-индолиевый заместитель / В. В. Коваль, **А. С. Козленко**, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов // Журнал общей химии. – 2021. – Т. 91, №6. – С. 977-980. – DOI: 10.31857/S0044460X21060159
9. New indoline spiropyrans with highly stable merocyanine forms / **A. S. Kozlenko**, N. I. Makarova, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, M. B. Lukyanova, I. A. Rostovtseva, G. S. Borodkin, N. V. Stankevich, A. V. Metelitsa, B. S. Lukyanov // Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31, No 3. – P. 403-406. – DOI: 10.1016/j.mencom.2021.04.040
10. Патент № 2786996 С1 Российская Федерация, МПК C07D 491/153, C09K 9/02. 1,3,3-триметил-5-метокси-6'-бром-8'-[(E)-2-(1'',3'',3''-триметил-5-метокси-3*H*-индолий-2''-ил)винил]-спиро[индолин-2,2'-2*H*-хромен] йодид, обладающий фотохромными свойствами : № 2022109455 : заявл. 08.04.2022 : опубл. 27.12.2022 / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, Н. И. Макарова [и др.] ;

патентообладатель федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет"

11. Отображение влияния галогена в положении б'индолиновых спиропиранов при помощи ЯМР спектроскопии / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Химия: достижения и перспективы : сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В. В. Лукова, Ростов-на-Дону [19-21 мая 2022 года] / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" ; под редакцией Левченкова С. И. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 152-154

12. Синтез и исследование структуры нового спиропирана с сопряженным винил-3*H*-индолиевым фрагментом и продукта его гидролиза / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Перспективные технологии и материалы : материалы Международной научно-практической конференции, г. Севастополь, 21-23 сентября 2022 г. – Севастополь : Севастопольский государственный университет, 2022. – С. 67-71

13. Новые катионные спиропираны как перспективные компоненты интеллектуальных наноматериалов / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, И. В. Ожогин [и др.] // Перспективные технологии и материалы : материалы Международной научно-практической конференции, г. Севастополь, 21-23 сентября 2022 г. – Севастополь : Севастопольский государственный университет, 2022. – С. 82-85.

14. Особенности протекания реакции изомеризации в зависимости от положения сопряженного катионного фрагмента в молекулах спиропиранов / **А. С. Козленко**, В. В. Коваль, А. Д. Пугачев [и др.] // Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : X Всероссийская молодежная школа-конференция Иваново, 23-25 марта 2022 г. : сборник научных статей. – Иваново : Ивановский государственный университет, 2022. – С. 88-90

15. The variety of merocyanine forms of new cationic spiropyrans / **A. S. Kozlenko**, I. V. Ozhogin, A. D. Pugachev, O. P. Demidov, G. S. Borodkin, B. S. Lukyanov // VI North Caucasus Organic Chemistry Symposium, 18-22 April 2022 : book of abstracts. - Ставрополь: СКФУ, 2022. – P. 99.

16. Quantum chemical study of correlations between bonds' nature, merocyanine stability and positions of substituents for spiropyrans containing conjugated cationic 3H-indolium fragment / **A. S. Kozlenko**, V. V. Koval, A. D. Pugachev [et al.] // XII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2021" : [book of abstracts]. – Saint Petersburg : VVM Publishing LLC, 2021. – P. 143

17. Новые спиропираны индолинового ряда с чрезвычайно высокой стабильностью мероцианиновой формы / В. В. Быкусов, **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев [и др.] // Наука и технологии Юга России : XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15-30 апреля 2021 г. : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2021. – С. 50.

18. Влияние характера противоиона на относительную стабильность форм спиропиранов с сопряженным катионным заместителем / **А. С. Козленко**, А. Д. Пугачев, В. В. Коваль [и др.] // Наука и технологии Юга России : XVII Ежегодная молодежная научная конференция, г. Ростов-на-Дону, 15-30 апреля 2021 г. : тезисы докладов. – Ростов-на-Дону : ЮНЦ РАН, 2021. – С. 64.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. **Все отзывы положительные:**

1. Отзыв **Бардасова Ивана Николаевича** (кандидат химических наук, доцент кафедры общей, неорганической и аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»). В отзыве в качестве замечания отмечено: «...разработанные методики были применены для получения фотокислот, хотя, к сожалению, данный раздел автором раскрыт недостаточно полно, а сам термин «фотокислоты» автором использован лишь единожды непосредственно в выводах».

2. Отзыв **Пузырева Игоря Сергеевича** (кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук). В качестве замечания отмечено, что рисунки, относящиеся к квантово-химическим расчетам, было бы легче воспринимать, если бы они были представлены в цвете.

3. Отзыв **Боженко Константина Викторовича** (доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии наук). К автореферату возникло два замечания: 1) при описании результатов квантово-химических расчетов не указаны использовавшиеся методы и базисы; 2) в автореферате довольно много обозначений в виде аббревиатур, поэтому желательно было бы иногда приводить их расшифровку, даже для общепринятых обозначений.

4. Отзыв **Моталова Владимира Борисовича** (доктор химических наук, старший научный сотрудник кафедры физики Ивановского государственного химико-технологического университета). Отмечены следующие замечания к работе: 1) во многих случаях при описании ЯМР не указано, в каком растворителе были сняты спектры; 2) описан один случай гидролиза катионного производного, однако неясно, насколько в целом представленные соединения склонны к разрушению в водных средах, что важно при применении их в качестве биомаркеров; 3) спектры поглощения цвиттер-ионных структур приведены в растворе этанола, в отличие от остальных соединений, для которых был использован ацетонитрил. Данное обстоятельство затрудняет сопоставление свойств соединений.

5. Отзыв **Бурлаковой Виктории Эдуардовны** (доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химия» Донского государственного технического университета). Отмечены следующие замечания: 1) в случае описания 6'-катионзамещенных производных указано, что они существуют в виде смеси СП и МЦ форм, однако соотношение их указано вскользь и не для всех описанных соединений. Более информативно было бы представление

соотношения форм или констант равновесия в виде таблицы; 2) в тексте автореферата отсутствует формула для расчета функций Фукуи; 3) в спектре ЯМР соединения (17с) (стр. 19) было бы лучше отметить по крайней мере принципиально важные сигналы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан метод получения новых производных спиропиранов, содержащих сопряженный винил-3*H*-индолиевый фрагмент в бензопирановой части и *N*-пропилсульфонатные группы;

методами квантовой химии **установлено**, что повышенная стабильность мероцианиновой формы соединений в случае 6'-катионзамещенных производных обусловлена формированием более эффективной цепи сопряжения в молекуле по сравнению с 8'-катионзамещенными аналогами, что выражается в меньшей степени перераспределения электронной плотности при изомеризации для 6'-катионзамещенных производных по сравнению с 8'-катионзамещенными аналогами;

установлено, что введение метоксильных групп в положения 5 и 5'' приводит к батохромному смещению максимумов поглощения и флуоресценции мероцианиновой формы соединений;

впервые получены представители спиропиранов, содержащих сопряженный винил-3*H*-индолиевый фрагмент с *N*-пропилсульфонатными заместителем.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено, что для 8'-катионзамещенных спиропиранов, как правило, характерно наличие положительного фотохромизма, а для 6'-катионзамещенных аналогов – отрицательного; увеличение донорного эффекта заместителя в положении 6' вызывает гипсохромное смещение максимумов поглощения МЦ формы в пределах 741 – 708 нм. В случае 6'- катионпроизводных наблюдается гипсохромное смещение максимума поглощения и флуоресценции, а также

уменьшение константы скорости темновой реакции, по мере увеличения электроотрицательности атома, связанного с C(8'). Для некоторых из полученных катионных производных зарегистрировано наличие фотоконтролируемой флуоресценции с максимумами в ближнем ИК диапазоне при 726–776 нм;

изучены особенности и ограничения синтеза соединений, содержащих различные заместители в индолиновом и индолиевом циклах. Выделение монозамещенных по положениям 5 и 5'' в индивидуальном виде оказалось невозможным в связи с повышенной реакционной способностью C(4'), приводящей к образованию неразделяемых смесей продуктов. Предложен механизм образования побочных продуктов в реакциях данного типа;

методами квантово-химического моделирования **установлено**, что способность спиропиранов к раскрытию пиранового цикла коррелирует с изменением степени перераспределения электронной плотности в молекуле при переходе из спироциклической формы в цисоидную мероцианиновую.

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

разработаны методики получения новых производных спиропиранов, содержащих винил-3*H*-индолиевый фрагмент в бензопирановой части, рассмотрены возможности и ограничения в синтезе подобных соединений;

показано наличие у мероцианиновых форм соединений флуоресценции с максимумом в диапазоне длин волн «биологического окна», которая к тому же может контролироваться как УФ, так и видимым излучением, менее деструктивным по отношению к биологическим объектам, что делает их перспективными флуоресцентными зондами для визуализации биологических процессов;

Результаты исследования использованы при реализации проекта «Синтез, экспериментальное и теоретическое исследование спиропиранов, содержащих

заряженный фрагмент» в рамках программы «Приоритет-2030» ЮФУ и проекта «Разработка активных фотохромных соединений с оптимизированными характеристиками для изготовления интеллектуальных материалов и сенсорных систем» в рамках программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям. По результатам работы получен 1 патент Российской Федерации.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

экспериментальные данные получены с использованием современных физико-химических методов; строение полученных соединений не вызывает сомнений; использованы квантово-химические методы исследования, возможности которых соответствуют поставленным задачам.

Личный вклад соискателя состоит в проведении синтетической работы, формировании массивов экспериментальных данных, проведении и интерпретации квантово-химических расчетов, обобщении полученных результатов в виде научных статей и формулировке выводов, выносимых на защиту; материалы диссертационной работы были представлены автором лично в виде докладов на конференциях различного уровня.

Диссертация «Синтез, экспериментальное и теоретическое исследование спиропиранов, содержащих заряженный фрагмент» **соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия** (пункт 1: выделение и очистка новых соединений; пункт 3: «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул»; пункт 7: выявление закономерностей типа «структура-свойство») и требованиям пп. 2.1, 2.2 действующей редакции «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет».

На заседании 21 сентября 2023 г. диссертационный совет отметил, что рассматриваемая диссертация соответствует критериям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный

университет», и принял решение присудить Козленко А.С. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.3 – органическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек проголосовали: за 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета

ЮФУ801.01.03,

доктор химических наук



Морковник Анатолий Савельевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

ЮФУ801.01.03,

доктор химических наук



Душенко Галина Анатольевна



Морковник А.С.
Душенко Г.А.
Секретарь Совета
Федерального университета
Мирошниченко О.С.

21.09.2023