

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н.
Ворожцова Сибирского отделения
Российской академии наук (НИОХ СО
РАН)

д.ф.-м.н., профессор

Е.Г. Багрянская

« 06 » июля 2026



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НННХ СО РАН).

Диссертация Чешкиной Дарьи Сергеевны «Производные 1,8- и 4,5-диазафлуоренов: синтез, физико-химические, оптоэлектронные и сенсорные свойства» выполнена в Лаборатории органической электроники НННХ СО РАН.

Соискатель Чешкина Дарья Сергеевна работает в НННХ СО РАН с 09 сентября 2020 года. С 01 декабря 2022 года по настоящее время занимает должность младшего научного сотрудника Лаборатории органической электроники.

В 2022 году Чешкина Дарья Сергеевна окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Факультет естественных наук по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», кафедра органической химии.

С 01 сентября 2022 года зачислена на обучение в очную аспирантуру НННХ СО РАН по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, научная специальность 1.4.3 Органическая химия (приказ о зачислении № 34 от 16 августа 2022 г.).

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана НННХ СО РАН в 2026 году.

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Ученого Совета НННХ СО РАН (протокол № 7 от 05.05.2026г.).

Научный руководитель: кандидат химических наук Мельникова-Беккер Кристина Сергеевна, с.н.с. Лаборатории органической электроники НННХ СО РАН.

Отзыв рецензента доктора химических наук, доцента, главного научного сотрудника Лаборатории металл-органических координационных полимеров ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» СО РАН, Потапова Андрея Сергеевича на диссертационную работу – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Чешкиной Д.С. посвящена синтезу и изучению физико-химических, оптоэлектронных и сенсорных свойств 1,8- и 4,5-диазафлуоренов. Разработан метод синтеза 1,8-диазафлуорена из 2-метокси-4-нитроанилина в пять стадий с общим выходом 3%. Исследована реакционная способность 1,8- и 4,5-диазафлуоренов в конденсации Кнёвенагеля с донорно- и акцепторнозамещёнными ароматическими альдегидами, при этом

продемонстрировано, что для получения продуктов конденсации как для 1,8-, так и для 4,5-диазафлуоренов в основных условиях необходимо использование полярного протонного растворителя. Показано, что в реакциях конденсации Кнёвенагеля с ароматическими альдегидами, инициируемых ацетатом аммония и уксусной кислотой, 1,8- и 4,5-диазафлуорены демонстрируют различное поведение; при этом установлено, что 1,8-диазафлуоренилиденовые производные неустойчивы в кислой среде, в отличие от производных 4,5-диазафлуоренилидена. Показано, что для успешного проведения конденсации, инициируемой ацетатом аммония и уксусной кислотой, для 1,8-диазафлуорена необходимо использование спирта или толуола в качестве растворителя, и допустимы лишь эквимольные количества уксусной кислоты. Обнаружено, что эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции может наблюдаться как для конформационно-подвижных производных 4,5-диазафлуоренилидена, так и для планарных производных 1,8-диазафлуоренилидена. Получены новые координационные соединения на основе 4,5-диазафлуоренилиденовых производных с цинком, в том числе показана возможность создания материалов, чувствительных к влажности с термолюминесцентными свойствами. Проведен сравнительный анализ двух возможных последовательностей («модификация карбонильной группы → кросс-сочетание» и «кросс-сочетание → модификация карбонильной группы») для получения 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена, при этом установлено, что вторая последовательность является более эффективной, что позволило получить серию производных 2,7-диарил-4,5-диазафлуорена. Впервые для производных диазафлуоренов продемонстрирован электронный транспорт и созданы работоспособные на воздухе тонкопленочные полевые транзисторы на основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малононитрила. Продemonстрирована возможность применения этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород с порогом обнаружения менее 1 м.д.

Актуальность темы. Органические светоизлучающие полупроводниковые материалы широко применяются в качестве активных слоев светоизлучающих диодов (OLED) и транзисторов (OLET), а также дисплеев на их основе. Такие материалы могут быть использованы в качестве люминесцентных меток, сенсоров, сцинтилляторов, лазеров и компонентов для биовизуализации. Как правило, органические сопряженные системы, обладают хорошими светоизлучающими характеристиками в растворе. Получению люминесцирующих материалов в твердом виде обычно препятствуют такие явления, как тушение люминесценции при образовании эксиплексов, дефектов кристалла, и активация различных безызлучательных каналов рассеивания энергии. В результате только часть материалов в твердом виде обладает высокой эффективностью люминесценции.

Одним из феноменов улучшения люминесцентных свойств в твердой фазе является эффект агрегационно-индуцируемой люминесценции (AIE), основной механизм которого предполагает ограничение вращения вдоль одинарных связей при переходе из раствора в твердую фазу, что приводит к уменьшению безызлучательных потерь и, как следствие – к усилению излучения. При этом в растворе такие молекулы обычно обладают очень низким, либо нулевым квантовым выходом люминесценции по причине свободного вращения групп. Органические низкодефектные кристаллические пленки, как правило, имеют большую длину диффузии экситонов и высокую эффективность излучения.

Другим феноменом, позволяющим достигать высоких квантовых выходов люминесценции в твердом виде, является полиморфизм – различная упаковка молекул в кристалле позволяет управлять оптическими параметрами получаемых материалов, что может оказаться перспективным для использования в различных оптоэлектронных устройствах, таких, например, как светодиоды, сенсоры и лазеры.

Производные 4,5- и 1,8-диазафлуоренов представляют большой интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Их «углеродные» аналоги – производные флуорена – уже продемонстрировали свою перспективность как материалы, сумевшие объединить в себе высокую подвижность носителей заряда и эффективность люминесценции. В то же время введение атомов азота во флуореновые фрагменты способно привести к улучшению акцепторных свойств, снижению энергии граничных орбиталей, а в случае 1,8-диазафлуоренилиденов – к дополнительному улучшению планарности и внутримолекулярному конформационному блокированию за счет нековалентных взаимодействий. Производные 4,5-диазафлуоренов уже зарекомендовали себя как лиганды для координационной химии, некоторые комплексы металлов с которыми обладают люминесценцией. Все эти явления являются востребованными для материаловедения, а для их детального исследования и формирования понимания закономерностей «структура-свойства», в свою очередь, необходим синтез новых малых молекул, производных 2,7-диарил-диазафлуоренов и диазафлуоренилиденов. Предполагается, что именно такие полисопряженные соединения будут конформационно малоподвижными, достаточно плоскими и способными формировать слоистые структуры в кристалле, способствуя тем самым переносу зарядов, а также в перспективе позволят получить новые материалы с уникальными оптическими, комплексообразующими, сенсорными и полупроводниковыми свойствами.

Научная новизна работы. Впервые синтезированы производные 1,8-диазафлуорен-9-илиденов из 1,8-диазафлуоренов методом конденсаций Кнёвенагеля с ароматическими карбонильными соединениями. Определены условия проведения такого типа реакций в основных и кислотных условиях. Продemonстрировано, что в основных условиях (*t*-BuONa) в качестве растворителя предпочтительнее использовать протонный *трет*-бутанол. Показано, что производные 1,8-диазафлуорен-9-илиденов разлагаются в кислой среде, поэтому для проведения конденсации в кислотных условиях (NH₄OAc/AcOH) необходимо использование этилового спирта или толуола в качестве растворителя и допустимо использование лишь эквимольных количеств уксусной кислоты.

На примере (1,4-бис((9*H*-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензола впервые продемонстрировано, что для планарных молекул может наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции при агрегации.

Синтезирована серия новых 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена с помощью реакций кросс-сочетания Сузуки-Мияуры и Стилле, а также реакций конденсации Кнёвенагеля. На основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малонитрила впервые для производных диазафлуорена продемонстрирован транспорт носителей зарядов и созданы работоспособные на воздухе тонкопленочные органические полевые транзисторы *n*-типа. Продemonстрирована возможность использования этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате работы была определена оптимальная последовательность синтеза 2,7-диарилзамещенных производных 4,5-диазафлуорена и 4,5-диазафлуорен-9-илидена, получен ряд известных и новых производных 1,8- и 4,5-диазафлуорен-9-илиденов и исследованы их физико-химические и оптоэлектронные характеристики.

Определены условия, позволяющие получать 1,8- и 4,5-диазафлуоренилиденовые производные с выходами от умеренных до хороших, при этом не используя неустойчивые на воздухе агрессивные реактивы и трудоемкие процессы обработки реакционной смеси. Это позволит в дальнейшем экономить как время научного исследователя, так и материалы.

Также в ходе работы был достигнут ряд сугубо прикладных результатов, которые дали толчок теоретическим изысканиям: обнаружено, что планарные структуры, такие как 1,4-бис((9*H*-(1,8-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензол, также способны обладать АІЕ, что ранее считалось невозможным; на основе цинка (II) с 1,4-бис((9*H*-(4,5-диазафлуорен)-9-илиден)метил)бензолом создан материал, чувствительный к влажности с термолюминесцентными свойствами; а на основе (2,7-дифенил-4,5-диазафлуорен-9-илиден)малонитрила был изготовлен *n*-канальный тонкопленочный органический полевой транзистор, который продемонстрировал работоспособность на воздухе, а также возможность использования этих устройств в качестве высокочувствительных сенсоров на сероводород.

Полученные в рамках работы взаимосвязи типа «структура-свойство» уже позволяют в определенной степени проектировать новые молекулы – производные диазафлуоренов – со свойствами, близкими к целевым, т.е. с большей уверенностью прогнозировать растворимость, уровни энергии граничных орбиталей, возможность появления эффекта АІЕ, транспорта зарядов и, как следствие, возможность прикладного использования. Все это в совокупности приближает нас к созданию нового класса светоизлучающих, полупроводниковых, сенсорных и др. устройств на основе диазафлуоренов.

Методология и методы исследования. Методология исследования основана на классических синтетических подходах органической химии, включающих как литературные, так и оригинальные методики синтеза производных 1,8- и 4,5-диазафлуоренов. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, колоночной хроматографии, вакуумной сублимации и физического парового транспорта. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты соединений: ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный и рентгеноструктурный анализы. Физико-химические и оптоэлектронные свойства синтезированных соединений исследованы методами циклической вольтамперометрии, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также при помощи изготовления и исследования органических полевых транзисторов.

Достоверность результатов проведенных исследований. Степень достоверности полученных результатов обеспечена тщательностью проведения эксперимента, воспроизводимостью результатов и применением современных физико-химических методов анализа структур. Строение впервые синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ИК-, УФ- и флуоресцентной спектроскопии, а также, в большинстве случаев, рентгеноструктурным анализом. Для известных соединений физико-химические характеристики совпадают с литературными. Достоверность результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Представленная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в областях исследования: (1) Выделение и очистка новых соединений; (3) Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. (7) Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Диссертационная работа соответствует научной специальности 1.4.3 «Органическая химия» (химические науки), предусмотренной номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК, и 7 сообщений в виде тезисов докладов.

Список статей в рецензируемых журналах:

1. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Shundrina I. K., Kazantsev M. S. Bis((9*H*-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes: Design, synthesis, optoelectronic properties, sensorics and luminescent coordination polymers. // *Dyes and Pigments*. – 2024. – Vol. 229. – P. 112261.
2. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Koskin I. P., Shundrina I. K., Mostovich E. A., Kazantsev M. S. Rigid Planar Aggregation-Induced Emission-Active Conjugated Molecule. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2024. – Vol. 128. – No. 36. – P. 15070-15081.
3. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Synthesis and physicochemical properties of ((9*H*-(4,5-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes. // *Chemistry for sustainable development*. – 2024. – Vol. 32. – No. 4. – P. 548-555.
4. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Trul A. A., Koskin I. P., Trukhanov V. A., Shundrina I. K., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Aryl-Diazafluoren(on)es for Organic Optoelectronics: Toward Air-Stable N-type OFETs and Gas Sensors. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2025. – Vol. 17. – No. 37. – P. 52403-52415.
5. Cheshkina D. S., Becker C. S., Sonina A. A., Kazantsev M. S. Knoevenagel condensation of 4,5- and 1,8-diazafluorenes. // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2026. – Vol. 22. – P. 803-812.
6. Сони́на А. А., Че́шкина Д. С., Беккер К. С., Коскин И. П., Казанцев М. С. Синтез, кристаллическая структура и оптоэлектронные свойства 2,7-бис(бензо[*b*]тиофен-2-ил)-4,5-диазафлуорен-9-она. // *Журнал структурной химии*. – 2026. – Т. 67. – № 5. – С. 166362.

Конференции, на которых представлены материалы диссертационной работы:

1. Cheshkina D.S., Becker, Ch. S., M. S. Kazantsev. Synthesis of diazafluorenylidene derivatives // 9th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2023; Москва, 2023); стендовый доклад.
2. Че́шкина Д.С., Мельникова-Беккер К.С., Казанцев М.С. Диазафлуоренилиденовые производные: синтез и физико-химические свойства // Всероссийская молодежная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ – 2024, Шерегеш, 2024); флэш-доклад.
3. Cheshkina D.S., Becker, Ch. S., Kazantsev. M. S. Synthesis and optical properties of ((9*H*-diazafluoren)-9-ylidene)methyl)arylenes // 3 International Symposium «Noncovalent interactions in synthesis, catalysis and engineering» (NCI-2024, Новосибирск, 2024); стендовый доклад.
4. Cheshkina D.S., Becker, Ch. S., M. S. Kazantsev. Synthesis and aggregation-induced emission of 1,4-bis((9*H*-diazafluoren-9-ylidene)methyl)phenylenes // 10th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2024; Москва, 2024); стендовый доклад.
5. Че́шкина Д.С., Мельникова-Беккер К.С., Казанцев М.С. 1,8- и 4,5-Диазафлуоренилиденовые производные: синтез и физико-химические свойства // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сочи, 2024), стендовый доклад
6. Че́шкина Д.С., Беккер К.С., Казанцев М.С. Диазафлуорены в реакциях конденсации // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы органической химии» (СПОХ-2025, Новосибирск, 2025); флэш-доклад.

7. Cheshkina D.S., Becker, Ch. S., M. S. Kazantsev. Condensations of 4,5- and 1,8-Diazafluorenes // 11th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2025; Москва, 2025); устный доклад.

Личный вклад соискателя. Во всех публикациях вклад, внесенный соискателем в химическую часть исследования (выполнение экспериментальной работы, обсуждение результатов химического эксперимента и подготовку материала к публикации), является основным.

Представленные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Соискателем осуществлены поиск, анализ и обобщение научной литературы по теме диссертации, планирование и проведение всех химических экспериментов, выделение новых индивидуальных соединений, а также структурная идентификация веществ с использованием спектральных данных. Автором внесен существенный вклад в формирование общего направления работы и подготовку научных публикаций по теме исследования. Соискатель осуществлял подготовку всех публикаций к печати и представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Чешкина Д.С. являлась исполнителем проекта РНФ № 23-73-10015 «Диазафлуорены для органической оптоэлектроники и сенсорики». Во время выполнения диссертационной работы Чешкина Д.С. проявила себя самостоятельным и квалифицированным исследователем. В 2025 году получила премию имени Н.Н. Ворожцова на Конкурсе молодых ученых НИОХ СО РАН. В период обучения в аспирантуре Чешкина Д.С. выступала в качестве научного руководителя курсовых работ студентов 2-го курса ФЕН НГУ в 2023 году - Зайцева Виктора, в 2024 году – Харитоновы Максима и в 2024 году студента 3-го курса НГПУ Яковлева Артёма.

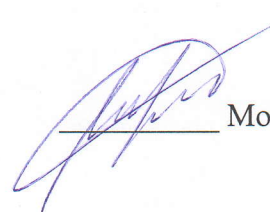
Факт соответствия/несоответствия диссертации Критериям, установленным в соответствии с Федеральным законом от 23.08.1996 № 127-ФЗ «О науке и государственной научно-технической политике»: соответствует.

Диссертационная работа «Производные 1,8- и 4,5-диазафлуоренов: синтез, физико-химические, оптоэлектронные и сенсорные свойства» Чешкиной Дарьи Сергеевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 Органическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании Объединенного научного семинара НИОХ СО РАН.

Присутствовало на заседании 26 чел., в том числе 18 кандидатов наук и 8 докторов наук. Результаты голосования: «за» - 26, «против» - 0, «воздержалось» - 0, протокол заседания № 11 от «26» июня 2026 г.

Председатель семинара, к.х.н.
Зам.директора по научной работе
НИОХ СО РАН

 Морозов Д.А.

Секретарь семинара, к.х.н.,
Старший научный сотрудник
лаборатории гетероциклических соединений
НИОХ СО РАН

 Оськина И.А.

« 26 » июня 2026 г.