

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Иванова Константина Сергеевича «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа К.С. Иванова посвящена синтезу и изучению оптоэлектронных свойств производных спирононандиона. Интерес к этим соединениям заключается в возможном применении в качестве компонентов материалов, обладающих привлекательными оптоэлектронными свойствами, т.е. относится к активно развивающейся области органического материаловедения - получению органических люминофоров с заданными фотофизическими характеристиками. Работа опирается на концепцию «термически активируемой отложенной флюоресценции» (TADF), а также на пионерские работы Чихая Адачи, в которых показано, что соединения, в которых ароматические фрагменты связаны спиро-линкером, способны проявлять эффект TADF.

Работа построена стандартным образом и содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, результаты и выводы, список литературы.

Во введении описывается поставка задачи, актуальность и научная новина, степень разработанности, приводится краткое описание методологии исследования, указан личный вклад автора и выносимые на защиту положения. Работа обладает **несомненной актуальностью**, поскольку поиск новых эффективных материалов в органической электронике, включая оптоэлектронные материалы, к которым стремится автор, является одним из магистральных направлений прикладного развития химической науки в 21м веке. Достаточно упомянуть технологию органических светоизлучающих светодиодов (OLED), которая в настоящее время является одной из ключевых в производстве дисплеев с отличными потребительскими качествами. Полученные соискателем результаты обладают явной **научной новизной**, и заключаются в разработке различных синтетических подходов к получению производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона и их дальнейшей модификации как в симметричные, так и в несимметричные донорно-акцепторные структуры, потенциально обладающие TADF-эффектом. Также соискателем с применением современного комплекса физико-химических методов было впервые продемонстрировано наличие слабого спиросопряжения π -подсистем синтезированных молекул, а для несимметричных донорно-акцепторных соединений получены данные, позволяющие предполагать наличие эффекта TADF или эффекта внутримолекулярного переноса энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы на электронодефицитный фрагмент через спироатом.

Глава 1 представляет собой обзор литературы и состоит из трех логически связанных частей, описывающих физические основы люминесценции и принципы дизайна соединений, обладающих свойством TADF, методы синтеза TADF-эмиттеров на основе нескольких классов соединений, и, наконец, методы изучения фотофизических свойств флуорофоров, работающих по механизму TADF. Обзор литературы основательный, занимает 33 страницы и насчитывает около 80 источников.

Первая часть обзора, посвящённая явлению TADF и способам конструирования материалов, обладающих этим свойством, и третья часть обзора, посвященная физическим методами исследования TADF-материалов, достаточно хорошо знакомят читателя с физической стороной вопроса. Вторая часть вводит читателя в химический контекст выбранной области исследования, причем затрагивает не только методы синтеза интересующих автора спироциклических соединений, но и других классов веществ, используемых для создания TADF-материалов. Можно сказать, что подраздел о синтезе других классов TADF-эмиттеров на основе циклофанов и триптиценов несколько избыточен, поскольку напрямую не связан с объектом диссертационного исследования, но при этом он вводит работу в более широкий контекст и имеет определенную ценность. В конце обзора литературы приводится заключение, которое дает краткое, но достаточное введение в проблематику исследования, и в лаконичной манере суммирует взгляд автора на текущий научный контекст в выбранной области, а также аргументирует выбор объектов исследования.

Глава 2 посвящена обсуждению полученных результатов, и содержит четыре подраздела. Первый и второй подразделы этой главы посвящены синтезу спироциклических соединений двумя методами: с помощью реакции двойного внутримолекулярного ацилирования и тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения / ароматизации. Автором собран обширный экспериментальный материал. Уважение вызывает кропотливый подбор условий и оптимизация синтетических подходов к получению целевых соединений. Автор честно приводит сильные и слабые стороны обоих синтетических подходов, что также положительно сказывается на восприятии работы. В результате проделанной работы автор разработал методологию синтеза спироциклических соединений, которая может быть применена для развития данного направления в будущем.

Третий подраздел посвящен изучению эффекта спиросопряжения в исследуемых соединениях. Для этого синтезирована серия модельных спироциклических объектов симметричного строения и их несимметричные аналоги, содержащие ароматический фрагмент только с одной стороны относительно спироцентра. Далее проводится экспериментальное (ЦВА, электронная спектроскопия поглощения) и теоретические (DFT) изучение электронного строения модельных объектов, в частности энергии граничных орбиталей. Ожидаемым результатом явился бы заметный батохромный сдвиг полосы поглощения в электронном спектре при переходе от несимметричного спироциклического производного к симметричному, однако на практике этот эффект оказался довольно незначительным. В результате проведенного исследования автор делает вывод о том, что так называемый эффект «спиросопряжения» в исследуемых дикетонах оказывается значительно слабее чем в изученных ранее тетракетонах. Опираясь на данные РСА, автор объясняет такое наблюдение худшим перекрыванием π -орбиталей с двух сторон от спироцентра из-за не выгодной геометрии, а также тем, что в отличие от тетракетонов в исследуемых дикетонах присутствуют только два карбонильных фрагмента, которые обеспечивают значительно меньшую область перекрывания π -подсистем.

Четвертый подраздел посвящен синтезу и исследованию оптических свойств несимметричных спироциклических соединений. Целевые соединения получены несколькими способами: по реакции [4+2]-циклоприсоединения / ароматизации, по реакции Кнёвенагеля дикетона с малонитрилом, и с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки. В этой части автор

сталкивается с достаточно большим количеством трудностей. В случае реакции циклоприсоединения / ароматизации выходы не велики, что автор объясняет большой стерической нагруженностью субстратов. Реакция Кнёвенагеля дикетонов с малононитрилом примечательна тем, что идет селективно только по одной карбонильной группе, даже в присутствии большого избытка последнего. Тем не менее выходы в данных реакциях также не велики. Третий подход с использованием реакции Сузуки между дибромидом и эфиром бороновой кислоты осложняется тем, что в реакцию вступают оба галогенидных фрагмента молекулы, в результате чего получается преимущественно симметричное производное, даже при использовании большого избытка дибромидов. Ситуация не улучшается даже в случае применения субстрата, содержащего бром и иод, в надежде на то, что иодареновая часть молекулы будет более активна в реакции Сузуки. Таким образом, хотя автор заключает, что «показана возможность получения несимметричных производных по реакции кросс-сочетания», практическая применимость данного метода остается под вопросом.

Завершает четвертый подраздел исследование оптических свойств несимметричных спироциклов, полученных по реакции Кнёвенагеля и кросс-сочетания. В первом случае проводится сравнение спиросопряженного соединения с его неспиросопряженными строительными блоками. Примечательно, что, несмотря на показанные в предыдущем подразделе слабый эффект спиросопряжения в дикетонах, в данном случае регистрируется одна полоса эмиссии, что указывает на внутримолекулярный перенос энергии по Фёрстеру за счет сопряжения двух π -подсистем. Измерения временных зависимостей интенсивности эмиссии демонстрирует биэкспоненциальный характер в обоих случаях, типичный для эффекта TADF. В первом случае в присутствии кислорода наблюдается более быстрый спад интенсивности эмиссии, что говорит о вовлечении триплетных состояний в процесс, во втором случае влияние кислорода крайне невелико. Данная часть работы производит несколько менее приятное впечатление, нежели часть посвященная синтезу. Не измерены квантовые выходы эмиссии, не проводится фиттинг биэкспоненциальных зависимостей. Кроме того, промежуточный вывод о наличии TADF эффекта в изучаемых соединениях остается под вопросом, поскольку, как сам автор пишет в обзоре литературы (раздел 1.6), сам по себе биэкспоненциальный вид кривой спада интенсивности эмиссии не позволяет отличить TADF механизм от обычной фосфоресценции из триплетного состояния. Таким образом в работе показано, что исследованные соединения проявляют некоторые свойства, характерные для механизма TADF, однако строгое доказательство данного механизма эмиссии требует дополнительного изучения. При этом следует сказать, что, поскольку диссертация посвящена в первую очередь органической химии, данная часть работы является важной, но всё же вспомогательной, и поэтому позволяет оставить некоторую недосказанность, не умаляя при этом заслуг соискателя в органической химии в целом.

В главе 3 приводится описание экспериментальной части исследования. Данная глава достаточно обширна и занимает 50 страниц. Описание использованных материалов, физико-химических методов и экспериментальных методик приводится достаточно подробно и корректно. Снова обращает на себя большая трудоёмкость экспериментальной работы, проделанной автором, что, несомненно, следует отметить положительно.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов физико-химического анализа, теоретическим анализом экспериментальных данных, и не вызывает сомнения. Сделанные **выводы в достаточной степени обоснованы** богатым экспериментальным материалом и их подробным анализом, полностью соответствуют поставленным задачам, и также не вызывают сомнений. Высокий современный научный уровень исследования подтверждается уровнем международных журналов, в которых опубликованы 2 статьи, включающие большую часть результатов диссертационного исследования. Работа была представлена в 12 докладах на российских конференциях, то есть прошла достаточную апробацию.

При отсутствии принципиальных возражений к содержанию работы можно выделить следующие замечания:

- 1) Не для всех соединений приведена полная характеристика. В особенности это касается чистоты получаемых продуктов. Это особенно важно, поскольку малые примеси могут оказывать значительное влияние на фотофизические свойства веществ. Около 30 соединений не охарактеризованы элементным анализом. В ряде случаев это вероятно оказалось невозможно, поскольку вещества получены в количествах порядка нескольких миллиграммов. Тогда встает вопрос, почему не выполнено масштабирование хотя бы до десятков миллиграммов, что позволило бы провести и полную характеристику и фотофизические эксперименты.
- 2) В своей работе автор опирается на данные ГХ-МС для анализа состава реакционных смесей, и приводит эти данные в таблицах 5, 6, 7. При этом не учитывается чувствительность масс-детектора к каждому компоненту смесей, поэтому эти данные могут давать несколько искаженное представление о составе реакционных смесей. Метод ГХ-МС эффективен для идентификации соединений, и не столь эффективен для точного количественного анализа, без предварительного измерения коэффициентов чувствительности масс-детектора.
- 3) В работе предложен подход (модель) к экспериментальной оценке эффекта сопряжения в спиросоединениях. Следовало протестировать его на известных соединениях, для которых уже получены данные об эффекте сопряжения.
- 4) В работе приводится минимальное обсуждение спектральных характеристик полученных соединений, необходимое для описания связи структуры и свойств при этом для спектров поглощения не приводятся коэффициенты экстинкции, а для спектров эмиссии, кроме одного случая, не измерены квантовые выходы.

Указанные замечания ни в коем случае не подвергают сомнению достоверность результатов, правильность сделанных выводов, актуальность и новизну исследования.

Таким образом можно заключить, что по объёму проведенных исследований, научной новизне и практической значимости диссертация Иванова Константина Сергеевича «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства» представляет собой законченную целостную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи о синтезе и исследовании фотофизических свойств спироциклических соединений, имеющей значение для

развития органической химии и науки о материалах. Работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериями, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а её автора Иванов Константин Сергеевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
630090, г. Новосибирск,
Пр. академика Лаврентьева, д.9;
Тел.: +7(383)330-88-50
e-mail: benzol@nioch.nsc.ru
<https://web3.nioch.nsc.ru/>


08.04.2024

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н. Р.А.Бредихин


08.04.2024

