

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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

Органические светоизлучающие диоды (OLED), как одна из наиболее применимых технологий органической электроники, переживают процесс обновления поколения материалов. Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность OLED устройства, является квантовый выход электролюминесценции. Характерной чертой предыдущего поколения органических люминофоров является то, что в силу спиновой статистики, 75% всех инжектированных электрон-дырочных пар образуют триплетные экситоны, излучательный переход для которых в основном состоянии запрещён. Как следствие, большинство органических молекул обычно релаксирует из этого T1 состояния безызлучательно. Выходом из этой ситуации может стать переход к новому поколению органических материалов, обладающих термически активируемой задержанной флуоресценцией (TADF), в которых уровни S1 и T1 находятся настолько близко по энергии, что имеет место эффективный термически активируемый процесс обратной интеркомбинационной конверсии, что позволяет добиться теоретически 100% внутренней квантовой эффективности. Сопряженные спиросоединения широко исследуются в контексте разработки TADF-материалов, поскольку в них может быть уменьшено перекрывание граничных орбиталей за счёт локализации ВЗМО и НСМО на донорном/акцепторном фрагментах молекулы соответственно, что, в свою очередь, позволяет уменьшить и настроить разницу энергий между уровнями S1 и T1. Однако стратегии для сознательного подбора и внедрения спиросопряжённого фрагмента для создания TADF-материалов в настоящее время плохо исследованы. Развитие концепций управления эффектом спиросопряжения наряду с разработкой методов синтеза спироциклов могло бы значительно расширить области применения органических функциональных материалов.

В этом отношении диссертационная работа Иванова Константина Сергеевича посвящена актуальной теме: разработке эффективных методов синтеза спироциклических π -сопряженных соединений на основе спиро[4.4]нонан-1,6-диона и исследованию их оптоэлектронных свойств для оценки перспективности использования в устройствах органической оптоэлектроники.

Работа Иванова К.С. изложена на 163 страницах печатного текста и построена по классической схеме: состоит из списка обозначений и сокращений, введения и трех глав, посвящённых обзору литературы, описанию и обсуждению результатов и экспериментальной части соответственно, после чего следуют выводы и заключение, список цитируемой литературы из 186 источников и 4 приложения.

Во введении соискателем показана актуальность рассматриваемой темы, сформулирована главная цель работы, предложены пути её достижения, приведены оценка новизны и сведения об апробации работы.

Размер литературного обзора можно оценить как средний, но тем не менее в нём весьма емко и грамотно освещены все необходимые вопросы и современное состояние дел по тематике диссертации. В частности, рассмотрены фотофизические основы люминесценции, принципы дизайна TADF-материалов, методы синтеза TADF-эмиттеров на основе триптицена и циклофана, особенно подробно рассмотрены методы синтеза спиросопряженных соединений. Заканчивается глава вполне логичным рассмотрением методов исследования фотофизических свойств TADF-эмиттеров и после выводами из литературного обзора, в которых диссертантом обосновывается выбор направления исследований.

Подробное описание и обсуждение полученных результатов представлено во второй главе, состоящей из четырёх подразделов. В первом подразделе описываются результаты по разработке метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования. Основные этапы синтеза включают алкилирование малоновых эфиров бромметил(гетеро)ароматическими соединениями, что позволило получить представительный ряд соответствующих сложных эфиров. После чего следует стадия гидролиза сложноэфирной группы, которая, несмотря на очевидность, вызвала неожиданные затруднения и потребовала от диссертанта немало усилий по оптимизации и поиску пути решения, поскольку в случаях гидролиза метилового или этилового эфиров малоновой кислоты образовывалось значительное количество продуктов декарбоксилирования. Выходом в этом направлении стало использование ди(*трет*-бутил)малоната, поскольку в условиях удаления *трет*-бутильной группы образующаяся малоновая кислота не подвергается декарбоксилированию. Поиск универсального способа спироциклизации оказался для диссертанта не менее сложным, поскольку хорошо известные из литературы условия спироциклизации приводили к декарбоксилированию субстрата. В результате диссертанту пришлось провести большую работу по подбору условий при использовании 2,2-бис(4-бромбензил)малоновой кислоты в качестве модельного соединения, которая привела к расширению границ применимости метода

спироциклизации, а также увеличению выхода спироциклических продуктов. Важным результатом стало получение серии спирособъединений **170a-j**, в том числе функциональных, представляющих большой практический интерес для дальнейшей модификации и получения органических полупроводниковых материалов. Помимо этого, в работе было показано, что спироциклизация может быть осуществлена с несимметричной кислотой, а масштабируемость метода продемонстрирована синтезом спироциклов **170b** и **170d** в граммовых количествах.

В подразделе 2.2 описывается метод получения производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона, в котором построение спироцикла осуществляется не на последней стадии синтеза, а с использованием модульного принципа сборки всей спироциклической молекулы, т.е. базовый спироциклический блок – спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-дион последовательно вводится в tandemные реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации с различными функционализированными диенами. Это снижает вероятность того, что спироциклизация станет "узким местом" всей синтетической цепочки, поскольку каждый из строительных блоков, участвующих в tandemной реакции, может быть синтезирован независимо.

Поскольку базовый спироциклический блок располагает двумя диенофильными реакционными центрами, это открывает возможность получения как симметричных, так и несимметричных спироциклических соединений. После не самой успешной апробации этого подхода на производных фурана и серосодержащих гетероциклах, диссертант перешёл к *орто*-хинодиметанам, для которых при взаимодействии спироцикла с донорными и акцепторными тетрабромидами было найдено, что акцепторные тетрабромиды не вступают в реакцию [4+2]-циклоприсоединения, а реагируют внутримолекулярно, давая производные циклобутана, или деградируют в условиях реакции. Кроме того, было найдено, что увеличение размера конденсированной системы приводит к снижению его реакционной способности в [4+2]-циклоприсоединении. Далее был продемонстрирован альтернативный метод конструирования аннелированных ароматических систем путем циклоприсоединения к спироциклу **139** различных производных пиклона. В результате данной реакции возможно получение моно- и диаддуктов, поскольку повторное циклоприсоединение затруднено по стерическим причинам.

Следующий подраздел диссертации посвящен весьма элегантному исследованию эффекта спирособъединения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона. Для этого диссертант, используя реакцию кросс-сочетания Стилле между спироциклическим дибромидом **170b** и различные тиофенсодержащие органостаннаны, получил серию из трех

спиросоединений – **sPT**, **sPTR**, **sPTTP**, – отличающихся длиной сопряженной системы, а также модельные структурно схожие производные, у которых имитирован спироцентр. При исследовании полученных соединений методами квантовохимических расчётов, УФ-видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии было показано, что для производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона характерно слабое спиросопряжение π -систем, разделённых спироатомом.

Последний подраздел Главы 2 посвящен синтезу несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона. Для демонстрации принципиальной возможности получения несимметричных спиросоединений по реакции [4+2]-циклоприсоединения в качестве диеновой компоненты использовали 1,3-дифенилизобензофуран, а в качестве диенофилов выбрали доступные моно-аддукты. Далее диссертантом был показан весьма интересный способ синтеза несимметричных спироструктур путем модификации одной из карбонильных групп самого спироцикла в рамках реакции Кнёвенагеля с малонитрилом. Показав принципиальную реализуемость данной трансформации на базовом спироблоке, диссертант далее сконцентрировал усилия на получении D-spiro-A структуры **231**, имеющей ярко выраженный карбазольный электронодонорный периферийный блок. Однако стоит отметить, весьма скромные выходы у такого подхода. Кроме того, для изучения и сравнения свойств были получены модельные соединения **233** и **234**, представляющие собой донорную и акцепторную «половинку» цельного спиросоединения **231**.

Последним используемым в диссертации вариантом синтеза несимметричных донорно-акцепторных соединений стало присоединение к базовым галогенсодержащим спироблокам посредством реакции Сузуки различных электронодонорных (карбазол, трифениламин) и электроноакцепторных (циано-дiazин, нафталимид) фрагментов из их борорганических производных.

Далее диссертант исследует оптические свойства несимметричных спиросоединений, полученных посредством конденсации Кнёвенагеля или Сузуки. Особый интерес здесь представляет исследование соединения **231** в сравнении с модельными соединениями, которое из-за отсутствия полноценного сопряжения между донорным и акцепторным фрагментом можно представить как систему двух изолированных хромофоров, имеющих перекрытие в спектрах поглощения донора и акцептора. В результате при исследовании оптических свойств было показано, что между ними возникает безызлучательный перенос энергии, поскольку наблюдается люминесценция только электроноакцепторного фрагмента.

Описание физико-химических методов анализа, используемое оборудование, материалы и, конечно же, подробные методики синтеза приведены в экспериментальной части (Глава 3), которая занимает наибольшую часть объема диссертации.

Научная новизна исследований, представленных в диссертационной работе Иванова К. С., не подлежит сомнению. Были разработаны новые методики спироциклизации 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот и условия гидролиза эфиров малоновых кислот; показано, что тандемная реакция [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π 2-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, позволяет получать как симметричные, так и несимметричные аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы, последовательно вводя π 4-компоненты в различных условиях. Разработаны новые подходы и по ним синтезированы как ценные для дальнейшего получения органических полупроводников функциональные спирофрагменты, так и целевые спиросоединения с ценными прикладными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в первую очередь в том, что на предложенных моделях для изучения явления спиросопряжения в аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионах в сравнении с модельными соединениями с использованием методов квантовой химии и УФ-Вид спектроскопии было весьма убедительно показано, что для полученных соединений характерно слабое спиросопряжение π -подсистем с величиной эффекта порядка 20 мэВ. Практическую значимость представляют не только разработанные подходы синтеза и функциональные спирофрагменты, но и то, что спироциклическая архитектура таких соединений позволяет реализовать в некоторых из них термически активируемую задержанную флуоресценцию, а также внутримолекулярный перенос энергии, что открывает перспективы использования таких соединений в устройствах органической фотоники и электроники.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается тем, что в работе используется комплекс современных теоретических и физико-химических методов исследования, адекватный поставленным задачам. Во-вторых, важные выводы работы базируются не только на исследовании целевых соединений, но и в сравнении их свойств с модельными соединениями. Сделанные по результатам работы выводы соответствуют поставленным задачам и цели.

Представленный автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, соответствует научной специальности, по которой представлена работа.

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. Однако к диссертационной работе имеются некоторые отдельные вопросы и замечания:

1) В работе присутствуют опечатки и неточности в написании и склонении слов.

а) во «Введении»

- «Третье поколение эмиттеров опирается на явление термически активируемой задержанной флуоресценцией (TADF)»;
- стр. 10: «полученные структурные данные...», «на чередование атомов с вакантной обителью...» «на альтернативной системе»,
- стр. 15: Схема 1: пропущена 1 двойная связь в структуре соединения 2
- стр. 16: «наряду с сложностью синтеза...»
- стр. 63: «с различными акцепторными диенофилами»

б) в «Глава 2»

- стр. 46: пропущено «на» в «опирается конвергентный»
- стр. 52: «Это может привести к существованию и потенциальной возможности проведения реакции...»
- стр. 77: «вызванным как их электронным строением, как и искаженной геометрией спироциклического фрагмента...»
- стр. 79: «связано с увеличением...»
- стр. 81: «продукта моноконденсации»
- стр. 88: «соединений»
- стр. 89: «Результаты представления на графике 5».
- стр. 91: «биэкспоненциальных видов»

- 2) Можно было бы в ряде случаев использовать более привычные термины, например вместо «электрононедефицитного» – «электрондефицитный».
- 3) Стр. 46, Схема 38 (Возможные пути синтеза и модификации спироциклов): стрелки, указывающие направление реакции, расположены в противоположную от целевого продукта сторону, более логично и в соответствии с описанием в тексте было бы расположить стрелки по направлению к продукту.
- 4) Стр. 70, диссертант описывает проблемы при синтезе **sPTTP** по реакции кросс-сочетания Стилле и делает вывод, что реакция не проходит, при этом никаких объяснений не приводится. Хотя по всей логике реакция должна идти, как минимум, вести к образованию продукта монозамещения. Возможна ли, что одна из причин — это крайне низкая растворимость целевого продукта и даже его монозамещенного варианта, что не позволяло провести анализ и очистку реакционной массы? Тем более, что при альтернативном способе синтеза **sPTTP** (Схема 54) диссертант использовал более длинные концевые алифатические группы, но при этом все равно отмечал очень низкую растворимость конечного соединения **sPTTP**.

- 5) В работе синтезированы донорно-акцепторные системы, обладающие безызлучательным внутримолекулярным переносом энергии по Ферстеру с донорного на акцепторный фрагмент. Обычно для таких систем оценивают эффективность переноса энергии, сравнивая квантовый выход люминесценции при возбуждении в разных спектральных диапазонах, а также с модельными соединениями. Наличие таких данных усилило бы эту часть работы, но в работе они не приводятся.
- 6) Несмотря на то, что спектры люминесценции снимались для многих конечных соединений, квантовый выход люминесценции исследован только для одного соединения (242). Кроме того, в большинстве случаев органические люминофоры используются в тонких пленках, а не в растворах, поэтому исследование полученных люминофоров в твердом виде представляло бы больший практический интерес, но они проведены не были.
- 7) В работе не приводятся оптические свойства для некоторых целевых соединений, например, для симметричных (245) и несимметричных соединений полученных посредством реакции кросс-сочетания Сузуки (243, 244) или посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации (221-223).

Указанные замечания и вопросы являются естественными для большой и комплексной работы и ни в коем случае не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации, не снижают их значимости и общего весьма положительного впечатления от работы.

Результаты диссертационной работы представлены на ведущих конференциях по теме исследований и опубликованы в виде 2 статей в высокорейтинговых журналах, индексируемых в наукометрических базах Web of Science / Scopus, входящих в первый квартиль, что подтверждает высокий уровень и значимость полученных результатов, и соответствует требованиям ВАК РФ.

Заключение. Представленная работа диссертанта “Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства” представляет собой законченное актуальное исследование в области органической химии, по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор Иванов Константин Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Лупоносов Юрий Николаевич – доктор химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения), ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук им. Н.С. Ениколопова (ИСПМ РАН)

E-mail: luponosov@ispm.ru; тел.: +7 (495) 332-58-96

(подпись)

«08» апреля 2024 г.

Почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная 70, ИСПМ РАН.

Телефон: +7 (495) 332-58-27

Адрес электронной почты: getmanovaev@ispm.ru

Сайт организации: <http://ispm.ru>

Подпись Лупоносова Ю.Н. заверяю,

ученый секретарь ИСПМ РАН

к.х.н. Гетманова Е.В.



«08» апреля 2024 г.