

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Иркутский
институт химии им. А. Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН
доктор химических наук



А.В. Иванов

“5” апреля 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу

Иванов Константин Сергеевич

«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

Синтез функциональных органических соединений с заданными свойствами является интенсивно развивающимся направлением на стыке органической химии и химии материалов. В органической электронике широко востребованы полиароматические молекулы, содержащие множество кросс-сочлененных и аннелированных (гетеро)ароматических ядер. Среди подобных соединений в последние годы немалый интерес привлекают флуоресцентные красители со спирочлененной архитектурой, содержащие две ортогональные π -системы с небольшой степенью сопряжения. Кроме интересных фотофизических свойств, связанных с явлением термически активируемой задержанной флуоресценции, такие соединения сами по себе являются интригующими объектами для органического синтеза. Таким образом, диссертационная работа Иванова Константина Сергеевича, связанная с разработкой новых методов синтеза спироциклических π -сопряженных соединений на основе спиро[4.4]нонан-1,6-диона

и исследованием их оптоэлектронных свойств, является **актуальной и практически значимой**.

Диссертация Константина Сергеевича изложена на 163 стр., содержит 9 рисунков, 63 схемы, 7 графиков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, списка литературы (включающего 186 источников), а также приложений.

Во введении диссертантом сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, его актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Глава 1 (литературный обзор) состоит из пяти частей. В первой части обсуждаются фотофизические основы термически активируемой задержанной флуоресценции ("TADF"). В следующем подразделе приведены принципы дизайна TADF-материалов, основывающиеся на использовании стерического отталкивания, чередования атомов с вакантной обителью и неподелённой парой электронов («мультирезонанс») и, наконец, пространственного разнесения донорного и акцепторного фрагментов с образованием неплоских 3D-структур. Убедительно показано, что последние обладают некоторыми преимуществами перед их аналогами. Далее диссертантом рассмотрены методы синтеза подобных TADF-флуорофоров на основе циклофанов, триптиценов и спиросочлененных молекул. В последней части обзора рассмотрены методы изучения TADF-материалов. Завершают обзорную часть выводы, четко показавшие перспективное направление в изучении спироциклических TADF-материалов, связанное с производными спиро[4.4]нонан-1,6-диона, как практически неизученного класса подобных соединений.

В главе 2 (обсуждение результатов) приведены результаты собственных исследований автора. По каждой из поставленных задач получены результаты, имеющие необходимые элементы **научной новизны и практической значимости**. Автором разработана методика синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона на основе двойного внутримолекулярного ацилирования 2,2'-дизамещённых малоновых кислот, что позволило синтезировать широкий ряд ранее неизвестных спироциклических продуктов. При этом Константином Сергеевичем была успешно решена синтетическая проблема, связанная с нежелательным декарбоксилированием диалкилированного производного малоновой кислоты,

посредством получения *трет*-бутильного эфира и его омыления в мягких условиях. В следующей части работы автор подошел к проблеме синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона с другой стороны, а именно, первоочередного получения спироцентра с его последующими химическими модификациями. Для этого Константин Сергеевич впервые исследовал реакции [4+2]-циклоприсоединения спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-диона с последующей ароматизацией аддуктов. Был изучен широкий ряд диенов и их предшественников, включая производные *O*- и *S*-содержащих гетероциклов, *орто*-ксилолов, а также цикlopентадиенoна. Была проведена большая синтетическая работа, в результате которой были определены диены, вступающие в эффективное взаимодействие со спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-дионом, а именно, 1,3-дифенилбензо[*c*]фуран, тетрафенияциклопентадиенон и тетрабром-*o*-ксилол (как источник *орто*-хинодиметана, генерируемого *in situ*). Важно отметить, что при разработке двух стратегии синтеза целевых спиросочлененных соединений автор не забывал об исходной задаче получения *несимметричных* продуктов и успешно демонстрировал соответствующие возможности разработанных методов. В следующей части работы Константин Сергеевич исследовал реакции модификации полученного им 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона посредством реакций кросс-сочетания по Стилле и Сузуки, а также конденсации с малононитрилом. При этом им был успешно синтезирован ряд новых спиросочлененных красителей с различной природой заместителей, включая производные тиофена и карбазола.

Несомненным достоинством диссертации Константина Сергеевича является то, что он не ограничился разработкой новых методов синтеза производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона. Автор довольно скрупулёзно исследовал строение и фотофизические свойства полученных соединений, используя, с одной стороны, рентгеноструктурный анализ (для более чем 10 соединений), с другой стороны, электронную и флуоресцентную спектроскопию, циклическую вольтамперметрию и квантово-химические расчеты. Это позволило ему обнаружить для некоторых из полученных соединений эффект спиросопряжения двух ортогональных π -систем, а также решить ключевую задачу – получить новые красители, обладающие термически активируемой задержанной флуоресценцией.

Глава 3 (экспериментальная часть) описывает использованные в работе методы анализа, методики получения и физико-химические характеристики синтезированных соискателем органических соединений (всего более 50 новых соединений).

Принципиальных замечаний по материалу диссертации нет. При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В Таблице 1 диссертации, описывающей оптимизацию гидролиза одного из производных малонового эфира, следовало привести более подробный состав реакционных смесей (указание основного продукта недостаточно).
- 2) Несмотря на то, что в публикациях диссертанта приведены копии ЯМР спектров всех новых соединений, хотелось бы увидеть самые интересные из них в основном тексте диссертации.

В целом, диссертационная работа произвела очень хорошее впечатление и полученные в ней 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), ИНЭОС РАН (г. Москва), ИриХ СО РАН (г. Иркутск), ИОС УрО РАН (г. Екатеринбург) при проведении экспериментальных исследований, а также в курсах, посвященных химии гетероциклических соединений. Текст автореферата, представление полученных результатов на конференциях, а также две статьи, опубликованные автором в высокорейтинговом международном журнале 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.

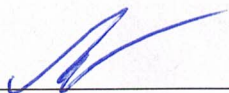
Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа **соответствует** специальности 1.4.3. Органическая химия и **удовлетворяет всем требованиям** «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650;

20.03.2021 г. № 426), предъявляемым ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Иванов Константин Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Отзыв составлен заведующим Лабораторией фотоактивных соединений ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, д.х.н. А.Г. Львовым.

Отзыв обсужден и единогласно утвержден на совместном заседании Лаборатории фотоактивных соединений, Лаборатории фармацевтической и медицинской химии и Лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (протокол № 2 от 2 апреля 2024 г).

Львов Андрей Геннадьевич



доктор химических наук (специальность 1.4.3. Органическая химия),
заведующий Лабораторией фотоактивных соединений,
ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИРИХ СО РАН)
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1;
тел.: +7 (916) 259-58-64;
e-mail: lvov-andre@yandex.ru

05.04.2024

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск (ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН);
664033, Российская Федерация, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1;
тел.: +7 (3952) 51-14-31; факс: +7 (3952) 41-93-46;
e-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru
сайт: www.irkinstchem.ru

Я, Львов Андрей Геннадьевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку



А.Г. Львов

Подпись А.Г. Львова заверяю.

Ученый секретарь ИРИХ СО РАН

к.х.н. Т.Н. Комарова

