

СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета 24.1.192.02

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

г. Новосибирск

26 апреля 2024 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

младшим научным сотрудником Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» Ивановым Константином Сергеевичем на тему: «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: к.х.н. Мостович Евгений Алексеевич, заведующий Лабораторией низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Лупонов Юрий Николаевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), г. Москва;

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии

им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (ННХ СО РАН), г. Новосибирск.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИИХ СО РАН), г. Иркутск.

На заседании присутствовал 21 член диссертационного совета из 26, в том числе:

1. Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, Председатель	1.4.16
2. Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., доцент РАН, Зам. председателя	1.4.3
3. Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., Учёный секретарь	1.4.16
4. Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., член совета	1.4.3
5. Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., член совета	1.4.4
6. Бардин Вадим Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
7. Бородкин Геннадий Иванович	д.х.н., член совета	1.4.3
8. Гатилов Юрий Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.4
9. Зибарев Андрей Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
10. Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., член совета	1.4.3
11. Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3
12. Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3

13. Малыхин Евгений Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.3
14. Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., член совета	1.4.3
15. Платонов Вячеслав Евдокимович	д.х.н., член совета	1.4.3
16. Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., чл.-корр. РАН, член совета	1.4.16
17. Ткачев Алексей Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.3
18. Харитонов Юрий Викторович	д.х.н., член совета	1.4.3
19. Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., член совета	1.4.4
20. Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., член совета	1.4.16.
21. Шундрин Леонид Анатольевич	д.х.н., член совета	1.4.4.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Доброе утро, коллеги, рассаживаемся. Итак, в зале у нас присутствует 21 член диссертационного совета, из них 13 по специальности «органическая химия», и мы можем приступить к работе. В повестке дня у нас один вопрос, а именно защита Ивановым Константином Сергеевичем диссертации, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «органической химия». Оба оппонента присутствуют в зале. По остальному сейчас скажет Ольга Анатольевна.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Доброе утро. Ознакомлю вас со списком документов, которые есть в диссертационном деле. Заявление в наш совет подано 9 февраля 2024 года. Также в деле имеется копия диплома специалиста по специальности 04.05.01 «фундаментальная и прикладная химия». Имеется справка о сдаче кандидатских экзаменов. Имеется список научных трудов, отзыв научного руководителя, кандидата химических наук Мостовича, заведующего Лабораторией низкоуглеродных

химических технологий Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. В деле имеется также заключение организации, в которой выполнялась диссертация (Новосибирский национальный исследовательский государственный университет), отзыв ведущей организации – это Иркутский институт химии им. Фаворского, 2 отзыва оппонентов и 3 отзыва на автореферат. Также рассылался проект заключения диссертационного совета. Все необходимые для защиты документы имеются. Константин Сергеевич, пожалуйста, приступайте к защите.

Иванов Константин Сергеевич:

Здравствуйте, уважаемые собравшиеся! Как уже было сказано, меня зовут Константин, и я хотел бы представить вам диссертационную работу, посвящённую разработке методов синтеза аннелированных спиро[4.4]нонан-дионов, а также исследованию их оптоэлектронных свойств.

Развитие индустрии органической электроники сегодня неизменно требует поиска новых материалов, сочетающих высокие квантовые выходы люминесценции и высокую стабильность получаемых соединений. Наиболее перспективным поколением органических эмиттеров сегодня является третье поколение - соединения, проявляющие термически активируемую задержанную флуоресценцию. Данные соединения конструируются особым образом и состоят из электронноизбыточного и электроннедостаточного структурного фрагментов, разделённых в пространстве. Это позволяет локализовать граничные орбитали – высшую занятую на донорном, низшую вакантную на акцепторном структурном фрагментах, – добиться их минимального перекрытия и минимизировать разницу между первым синглетным и триплетным возбуждёнными состояниями молекулы. Такая минимальная разница открывает канал обратного интеркомбинационного рассеяния, то есть перехода триплетных экситонов в синглетные, и позволяет добиться практически 100% внутренней квантовой эффективности люминесценции в таких устройствах.

В данной работе мы сконцентрировали внимание на эмиттерах, содержащих спироциклический структурный фрагмент в своей основе, поскольку данные соединения позволяют легко локализовать донорные и акцепторные структурные фрагменты по разные части от спироцентра. Более того, линейная геометрия, которой можно добиться относительно спироциклического фрагмента, позволяет улучшить полупроводниковые и кристаллические свойства получаемых соединений. И, третьим фактором, который определил целесообразность использования спироциклических

структур, является то, что спироциклы являются жёсткими структурными фрагментами и позволяют минимизировать безызлучательные потери, которые наблюдаются при фотофизических процессах.

Поэтому основной целью данной работы является разработка эффективных методов синтеза производных спиро[4.4]нонан-диона, а также исследование их оптоэлектронных свойств. В рамках данной цели целесообразно было поставить следующие задачи, а именно: разработать два принципиально различных метода синтеза производных спиро[4.4]нонан-диона посредством внутримолекулярной реакции ацилирования, а также тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации; исследовать явление спиросопряжения в получаемых структурах; а также синтезировать и исследовать оптоэлектронные свойства несимметричных донорно-акцепторных структур.

В рамках первого метода мы сконцентрировались на получении спироциклических соединений посредством реакции ацилирования. Для этого малоновой эфир сначала превращали в замещённую малоновую кислоту и дальше проводили электрофильную циклизацию полученных малоновых кислот. В рамках данного подхода на первой стадии метиловый эфир и этиловый эфир малоновой кислоты были проалкилированы двумя различными или одинаковыми бромметил(гетеро)аренами, что позволило получить представленные на слайде сложные эфиры с хорошими или отличными выходами вне зависимости от использованного основания.

Далее сложные эфиры, полученные, были введены в реакцию щелочного гидролиза в водно-спиртовом растворе, что после обработки реакционной массы разбавленной соляной кислотой позволило получить соответствующие карбоновые кислоты для указанных на слайде пяти сложных эфиров. К сожалению, для сложных эфиров **3c** и **3h**, для метиловых эфиров, в данных условиях преимущественным является процесс декарбоксилирования, а не гидролиза. Поэтому были предприняты определенные усилия для поиска оптимальных условий проведения данной стадии гидролиза. В качестве модельного соединения использовалось соединение **3h**, содержащее нафталиновые фрагменты. К сожалению, ни проведение гидролиза в основных условиях в различных растворителях, ни в кислой среде, ни даже в нейтральных условиях S_N2 замещения с йодистым литием или бромистым литием не позволило получить целевую дикислоту **4h**. В лучшем случае фиксировался продукт частичного гидролиза, соединение **4'**, в худшем – продукт декарбоксилирования **4''**.

Поэтому на этой стадии было решено отказаться от использования метиловых и этиловых эфиров малоновой кислоты и перейти к использованию *трет*-бутиловых эфиров, чей перевод в соответствующие карбоновые кислоты осуществляется под действием трифторуксусной кислоты в безводном хлористом метиле и позволяет с хорошими или даже отличными выходами получать соответствующие дикарбоновые кислоты.

Синтезируя таким образом ряд дикарбоновых кислот, мы далее сконцентрировались на стадии спироциклизации. Так, наибольшую эффективность на этой стадии показали системы на основе пентаоксида фосфора в безводном хлористом метиле. Смена растворителя на толуол, метансульфо кислоту, равно как и уменьшение количества использованного пентаоксида фосфора, приводит к уменьшению выхода целевого продукта. Повышение температуры реакции, в свою очередь, увеличивает вклад процесса декарбоксилирования над циклизацией.

Имея, таким образом, на руках оптимальные условия для проведения всей синтетической цепочки, мы далее синтезировали ряд спироциклов, содержащих различные заместители. Стоит отметить, что в рамках данного протокола можно осуществлять синтез как симметричных, так и несимметричных структур. В случае, если в соединении есть несколько центров, по которым потенциально может происходить реакция, региоселективность определяется, как и для многих электрофильных реакции, стабильностью промежуточно образующегося σ -комплекса и, в случае, например, производных нафталина, приводит к атаке по α -положению.

Как можно заметить из этого слайда, конструирование спироциклов в рамках данной цепочки осуществляется на последней стадии синтеза и, в случае неудачного протекания данной стадии, может привести к обрыву всей цепочки. Поэтому определённый интерес представляет разработка альтернативного пути, где конструирование спироцикла осуществляется на ранней стадии синтеза, а далее происходит исключительно наращивание углеродного скелета симметричной или несимметричной структуры. Работая в рамках данного подхода, мы синтезировали по известной литературной методике соединение **10**, спироцикл **10**. Последовательность стадий была во многом аналогична: алкилирование малонowego эфира, гидролиз соответствующего сложного эфира, конвертация в хлорангидрид карбоновой кислоты и, наконец, электрофильная циклизация в присутствии хлористого алюминия. Имея на руках соединение **10**, мы далее ввели его в реакцию с различными синтетическими эквивалентами диенов, а именно с фураном и его производными, с серосодержащими

синтетическими эквивалентами, такими как сульфоны и султины, с бромсодержащими ароматическими соединениями, способными генерировать реакционноспособные *орто*-хинодиметаны при обработке йодистым натрием, а также с производными циклопентадиенона, известными также как циклоны. Поскольку в тестовых реакциях наилучшие результаты были достигнуты для указанных на слайде четырех соединений: изобензофурана, тетрабром-*орто*-ксилола и 2 циклонов, в дальнейшем мы с вами сконцентрируемся на химии именно этих соединений.

Так, например, было выяснено, что реакция спироцикла **10** с изобензофураном не протекает в отсутствие кислоты Льюиса, которая является критически важной на стадии деоксигенирования промежуточно образующегося аддукта Дильса-Альдера, в то время как использование кислоты Льюиса, более сильной, чем эфират трёхфтористого бора, приводит к разложению реагентов в условиях реакции. Для получения продукта двукратного циклоприсоединения/ароматизации необходимо и достаточно использование двух эквивалентов изобензофурана, в то время как получение продукта моно-циклоприсоединения/ароматизации подразумевает использование избытка диенофила по отношению к диену. Так было выяснено, что пятикратный избыток является достаточным для удовлетворительной селективности по продукту моно-присоединения/ароматизации. В оптимизированных условиях выходы целевых соединений **26s** и **26d** составили 89 и 80%, соответственно, а структуры данных соединений подтверждены данными рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

При реакции спироцикла **10** с тетрабром-*орто*-ксилолом также были определены оптимальные условия реакции, путем систематического варьирования содержания йодистого натрия и количества тетрабромидов в реакционных системах. Так было определено, что наибольшая конверсия спироцикла достигается при использовании десяти эквивалентов йодистого натрия и четырех эквивалентов тетрабром-*орто*-ксилола. В оптимальных условиях выходы продуктов **27s** и **27d** составили 51 и 23%, соответственно. Здесь также стоит отметить, что основными побочными продуктами в данной реакции являются соединения **28a-c**, то есть бензоциклобутаны галогензамещённые, которые являются продуктами внутримолекулярного замыкания цикла промежуточно образующегося замещённого *орто*-хинодиметана. При введении в реакцию структурно схожих соединений **20-22**, к сожалению, не удалось выделить предполагаемые целевые продукты. Так, в случае соединений **20** и **21** фиксируются только бензоциклобутановые производные, а в

случае соединения **22** реагент исходный разлагается, поскольку, вероятно, содержит более активную диенофильную компоненту.

Аналогичные продукты были выделены при реакции с циклонами. Так, например, в случае реакции с тетрафенилциклоном при кипячении в *орто*-дихлорбензоле продукт моно-циклоприсоединения/ароматизации является преимущественным, в то время как продукт ди-присоединения/ароматизации является минорным. При реакции с ацециклоном нам также удалось выделить соединение **32**. Здесь интересно отметить, что основным из побочных продуктов данной реакции является рацемическая форма частично гидрированного циклона **24**, а именно соединение **33** с *транс*-расположением атомов водорода в молекуле. Это было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, а также величиной спин-спинового взаимодействия в спектре ^1H ЯМР. Это позволяет нам предположить, что ацециклон участвует на стадии окисления промежуточно образующегося интермедиата, однако более детальное рассмотрение механизма данной реакции выходило за рамки данной работы.

Таким образом можно заключить, что в рамках этой стадии исходный спироцикл **10** реагирует с представленными на слайде синтетическими эквивалентами диенов и диенами и позволяет получать как продукты моно-циклоприсоединения/ароматизации, так и продукты ди-циклоприсоединения/ароматизации. Более того, продукты моно-циклоприсоединения могут быть далее введены в аналогичных условиях в реакции с отличающимися по структуре диенами, что открывает нам путь к полностью несимметричным структурам. Небольшой выход в указанной реакции связан, вероятно, с высокой стерической нагруженностью как исходного диенофила, так и используемого диена.

Синтезировав таким образом базовые спироциклические структурные блоки, мы далее сконцентрировали внимание на изучении явления спиросопряжения в данных структурах. Напомню, что спиросопряжение – это явление неклассического взаимодействия π -подсистем через пространство в разных частях молекулы. В качестве соединения сравнения нами было выбрано соединение деметилинданон для сравнения с базовой спироциклической структурой **5b'**, поскольку на основе данного соединения можно синтезировать ряд молекул с идентичной π -системой, а отсутствие, кроме метильных групп, каких-то заместителей, содержащих *p*-орбитали, гарантирует, что электронное строение π -системы останется ненарушенным для исследования.

Таким образом, первые из линейки соединений, а именно **РТ** и **РТР**, были синтезированы в рамках палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания Стилле бромида **37** и синтезированных по аналогии с литературными методиками органостаннанов **36**, и **38**, и **39** с хорошими выходами. К сожалению, в аналогичных условиях получить соединение **РТТР** не оказалось возможным. Схожие результаты были получены и для соединения **5b**. Также при реакции с органостаннанами получены более лёгкие соединения с меньшими молекулярными массами, и также не удалось получить соединение, наиболее интересующее нас, **sРТТР**. Все попытки подобрать оптимальные условия путём варьирования катализатора, его количества, условий реакции, температуры, растворителя в лучшем случае приводили к фиксации следовых количеств продукта.

Не имея, таким образом, возможности получить искомые соединения в одну стадию в рамках одного кросс-сочетания, мы перешли к методике последовательного удлинения π -системы. Так, в рамках трехстадийного протокола, когда на первой стадии осуществляется кросс-сочетание с тиофенсодержащим органостаннаном, дальше проводится электрофильное бромирование и вновь кросс-сочетание Стилле с оловоорганическим соединением, нам всё-таки удалось с хорошим и удовлетворительным выходами получить искомые соединения.

Имея, таким образом, на руках всю линейку из трех пар соединений, мы далее изучили их методами электронной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Как видно из левого графика, основные полосы поглощения для спироциклических соединений сдвинуты в красную область относительно своих неспироциклических аналогов, что связано с увеличением эффективной длины π -системы за счет явления спиросопряжения и является подтверждением того, что спиросопряжение в данных системах есть, и его величина порядка 20 мэВ. Данные циклической вольтамперометрии, суммированные в таблице справа, также показывают некоторые тренды о том, что высшая занятая молекулярная орбиталь спироциклов неизменна или несколько выше по энергии, в то время, как низшая вакантная неизменна или несколько ниже по энергии для спироциклов по сравнению со своими неспироциклическими аналогами, что опять же является прямым следствием реализации спиросопряжения в данных структурах.

Закончив с данной частью явления спиросопряжения, мы дальше сконцентрировались на синтезе несимметричных донорно-акцепторных структур, и первым методом введения асимметрии являлась реакция конденсации Кнёвенагеля с

малононитрилом. Для этого в рамках классических реакции (ключевой реакции кросс-сочетания Стилле) были синтезированы симметричные соединения **51** и **52**, представляющие углеродный остов молекулы, которые далее были введены в конденсацию с малононитрилом. Здесь также стоит отметить, что конденсация протекает только по одной из двух потенциально реакционноспособных групп в соединении, что связано, вероятно, со стерической затруднённостью повторной атаки нуклеофилом. Для более детального изучения свойств соединения **53** мы также синтезировали по схожим реакциям его структурные фрагменты – донорный, не содержащийся малононитрильный фрагмент, и акцепторный, то есть части по разные стороны от спироцентра.

Что же было обнаружено? Были обнаружены достаточно интересные свойства для соединения **53**. Так, при записи спектра люминесценции соединения **53**, фотолюминесценции, мы наблюдаем всего одну полосу эмиссии, в то время как, если работает предположение о двух слабо взаимодействующих люминофорах, мы ожидали бы увидеть две полосы, соответствующие независимой эмиссии донорного и акцептного фрагментов. Это натолкнуло нас на мысль о том, что в соединении может реализовываться эффективный внутримолекулярный транспорт энергии с донорного фрагмента на акцептор. Для того, чтобы проверить данную гипотезу, мы записали спектры поглощения и эмиссии для донорного и акцептного фрагментов, независимо. Если посмотреть на данный график, то можно заметить, что спектр люминесценции донорного фрагмента (показан синим) в значительной степени перекрывается со спектром поглощения акцепторного фрагмента, что опять же дает нам право предположить механизм переноса энергии внутри этого соединения по Фёрстеру. Более того, анализ энергий первых синглетных и триплетных возбужденных состояний для структурных фрагментов также подтверждает данное предположение: энергии синглетного и триплетного состояния для донорного фрагмента находятся выше, чем соответствующие энергии для акцептного фрагмента.

Вторым методом синтеза несимметричных структур является реакция кросс-сочетания базового спироциклического дибромида с различными арилбороновыми эфирами. Изначально было решено провести такую реакцию, используя один эквивалент боронового эфира, провести сочетание по одной из двух потенциальных реакционноспособных связей С-галоген и дальше ввести его также в реакцию с альтернативным по структуре бороновым эфиром. Однако даже при проведении реакции с одним эквивалентом карбазолсодержащего боронового эфира мы выделили

только продукт двукратного кросс-сочетания и не заметили даже следовых количеств продукта однократного кросс-сочетания. Замена спироциклического блока на несимметричный, содержащий связь C-I, более реакционноспособную на стадии окислительного присоединения в каталитическом палладиевом цикле, также не привела к улучшению селективности по продукту моно-кросс-сочетания – фиксировался только продукт ди-кросс-сочетания. Это позволило нам предположить, что, наверное, несимметричный продукт можно получить, используя сразу два различных арилбороновых эфира: донорный и акцепторный. Действительно, так и получилось. Целевые продукты, несимметричные, были выделены с умеренными выходами. Низкие выходы в реакциях с акцепторными бороновыми эфирами связаны, вероятно, с тем, что акцепторные бороновые эфиры менее активны на стадии переметаллирования каталитического палладиевого цикла, и проигрывают конкуренцию с донорным бороновым эфиром.

Для некоторых из полученных соединений были записаны времяразрешённые спектры спада интенсивности люминесценции в зависимости от времени. И, например, для соединения **57** также были определены характерные времена жизни быстрой и замедленной компонент. Спады интенсивности люминесценции носят характерный биэкспоненциальный характер, типичный для TADF-эмиттеров, и времена порядка одной наносекунды для быстрой компоненты и половины микросекунды для задержанной компоненты также являются типичными для TADF-эмиттеров.

Таким образом, можно заключить, что в рамках работы данной предложены два альтернативных метода синтеза спироциклических структурных фрагментов; определено, что в производных спироби[индан]диона реализуется явление спиросопряжения с величиной эффекта порядка 20 мэВ; а также показано, что в рамках палладий-катализируемых реакции кросс-сочетания с борорганическими компонентами могут быть получены несимметричные спироциклические молекулы, в которых реализуются термически активируемая задержанная флуоресценция или внутримолекулярный транспорт энергии.

На этом все. Благодарю вас за внимание и готов ответить на вопросы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Спасибо, Константин Сергеевич. Вопросы пожалуйста!

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Значит, у меня вопрос вот какого типа: насколько вероятна и возможна фотоизомеризация Вашей спиросистемы в процессе фотолюминесценции? Ведь в процессе фотолюминесценции у Вас может появиться замедленная флуоресценция, а замедленная флуоресценция, она происходит за счет перехода пары электронов в триплетное состояние и затем, значит, чтобы излучить фотон, нужно вот этому триплетному состоянию перейти в синглетное состояние. Так вот, не может ли произойти изомеризации вашей спиросистемы в другую изомерную систему, не спиросистему, за счёт изомеризации с участием вот этого триплетного состояния, то есть π -радикального состояния электронов? Вот вопрос такой, то есть это что означает, если, например, в вашем несимметричном соединении с донором и акцептором, **50** или **51**, я не помню, у Вас там было на слайде, если у Вас в процессе фотолюминесценции происходит изомеризация, тогда у Вас там этот спиропродукт превращается в другой, и полоса, которую Вы приписываете сопряжению между донором и акцептором, что, кстати, может увеличивать напряжение всей системы, кстати говоря, так вот, может быть, вот эта полоса уже относится к продукту фотоизомеризации, а не сопряжению через спироатом, как Вы пишете?

Иванов Константин Сергеевич:

Да, принципиально, конечно, это возможно, я только хотел упомянуть, что в части наших соединений реализуются как раз-таки, вот там, где реализуются термически активируемая задержанная флуоресценция, задержанная компонента происходит не из триплетного состояния, а из синглетного, поскольку молекулы конструируются таким образом, чтобы разница энергий между триплетом и синглетом была минимальная, и триплеты как раз-таки могли переходить в синглеты и излучать из синглетного состояния. Вот это первый момент. Второй момент – да, принципиально изомеризация спироциклов возможна, однако спектр поглощения после того, как мы его записали, не менялся во времени, не менялся при записи. Все это значит, что либо соединение изначально было уже изомеризованным, что не так, поскольку мы записываем спектр ядерного магнитного резонанса, подтверждаем, что это действительно спироциклическая структура, ну, либо оно остаётся неизменным с момента начала до момента окончания записи, и вот, собственно, это мы и видим. Что спектр не меняется, значит, соединение не меняется.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Вы сказали, что триплетного состояния у Вас не может быть. Вот я почему обратил на это внимание, на фотоизомеризацию, из-за того, что на странице 20 Вашего автореферата написано, что «уровни энергии первых синглетного и триплетного возбуждённых состояния донора располагается выше соответствующих уровней в акцепторе, что косвенно подтверждает возможность реализации предложенного механизма». То есть Вы не возражаете, что у Вас может быть триплетные состояние?

Иванов Константин Сергеевич:

Для ряда молекул – да, которые Вы указали.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

А Вы, вроде, мне говорили, что у Вас не может быть его?

Иванов Константин Сергеевич:

Для тех соединений, для ряда соединений спироциклических, на которых мы исследовали спиросопряжение, – нет. Для TADF-эмитеров, про которые Вы говорите, для которых указаны уровни энергии, – да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

А скажите еще, пожалуйста, вот после осуществления фотолюминесценции Вы проверяли состояние продукта? Это то же самое соединение осталось или оно во что-то превратилось всё-таки?

Иванов Константин Сергеевич:

Физико-химическими методами, типа ЯМР, мы его не проверяли, но спектр у него остаётся постоянный. Это значит, что оно не деградирует со временем.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Спектр какой постоянный?

Иванов Константин Сергеевич:

Спектр поглощения, спектр люминесценции. Там не появляется примесных продуктов.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Правильно, если прошла изомеризации, он будет постоянным.

Иванов Константин Сергеевич:

Но тогда первый спектр и последующие должны отличаться.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Почему?

Иванов Константин Сергеевич:

Если у нас было изначально одно соединение, мы записали спектр, получили что-то, оно изомеризовалось, записали спектр, получили что-то другое.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Нет, вот Вы берете ваше несимметричное соединение, Вы подвергаете его люминесценции, происходит изомеризация, получается совсем другой продукт.

Иванов Константин Сергеевич:

Но после первого скана, после первого анализа кюветы мы видим же один спектр.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Что?

Иванов Константин Сергеевич:

После первого анализа образца, когда соединение еще не изомеризовано.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Нет, если у Вас, конечно, Вы сравнивали ЯМР-спектры, ИК-спектры, ещё что-то, и, если у Вас то же самое, что было до фотолюминесценции и после, тогда другое дело. Но Вы сказали, что Вы этого не делаете.

Иванов Константин Сергеевич:

ЯМР мы не записывали с растворов, которые образуется после этого.

Член диссертационного совета – д.х.н., Платонов Вячеслав Евдокимович:

Ладно, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Речь шла о том, что изомеризация может быть настолько быстрая, что уже в первую секунду наблюдаете люминесценцию от продукта изомеризации, и единственный способ доказать это посмотреть, что получилось после.

Расскажи, пожалуйста, Вы говорили, что вот такого типа третье поколение эмиттеров обладает очень высоким уровнем квантового выхода близким к ста процентам, что у Вас?

Иванов Константин Сергеевич:

Что еще раз?

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Что у Вас?

Иванов Константин Сергеевич:

У нас не все так радужно. В ответах на комментарии оппонентов я упомяну это. Наши выходы составляют порядка 30, 35, 30-40%, то есть данные соединения не являются сильно эффективными TADF-эмиттерами. Вероятно, как раз-таки в силу малого взаимодействия подсистем между собой, но тем не менее оно есть.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Куда они девают энергию?

Иванов Константин Сергеевич:

Судя по всему, безызлучательно релаксируют.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Понятно, то есть всё-таки вот таким путём ходить не нужно?

Иванов Константин Сергеевич:

Можно, но не нужно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Еще вопрос, пожалуйста.

Член диссертационного совета – д.х.н., чл.-корр. РАН Салахутдинов Нариман Фаридович:

Наверное, в продолжении вопросов Константина Петровича, слышно, да? Скажите, пожалуйста, как Вы сравниваете полученные вами оптоэлектронные свойства Ваших соединений с имеющимися в литературе? Значит, насколько они лучше/хуже, если вы сравнивали?

Иванов Константин Сергеевич:

Прежде всего основной параметр сравнения – это квантовые выходы, которые мы измеряем. Если квантовый выход для наших соединений в растворе выше или ниже, то это, собственно, хуже или лучше тех, которые есть в литературе. Они ниже, чем для самых хороших примеров в литературе. Но, тем не менее, достаточно солидные.

Член диссертационного совета – д.х.н., чл.-корр. РАН Салахутдинов Нариман Фаридович

Достаточно солидные для чего?

Иванов Константин Сергеевич:

Для того, чтобы называться TADF-эмиттерами.

Член диссертационного совета – д.х.н., чл.-корр. РАН Салахутдинов Нариман

Фаридович

Нет, то есть какой-то перспективы дальнейшей в использовании в чем-то, в какой-то области промышленности и так далее. Нет этого пути? Ну, я правильно понимаю?

Иванов Константин Сергеевич:

Я думаю, что да.

Член диссертационного совета – д.х.н., чл.-корр. РАН Салахутдинов Нариман

Фаридович

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин

Петрович:

Леонид Анатольевич.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Слышно меня? Константин Сергеевич, 2 вопроса у меня. Вопрос первый, по 18 слайду, будьте любезны, покажите 18 слайд.

Иванов Константин Сергеевич:

Восьмой?

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Восемнадцатый. Спасибо, вопрос по левому рисунку, где у Вас показаны УФ-спектры. Вот Вы наблюдаете постоянный сдвиг батохромный, насколько я понимаю, в 20 мЭВ, связываете это с сопряжением через спиро. Это единственный способ доказательства у Вас?

Иванов Константин Сергеевич:

Принципиально есть второй метод – это циклическая вольтамперометрия. Принципиально есть ещё метод фотоэлектронный спектроскопии, который позволяет также определить напрямую уровни энергии.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. Спасибо большое, я понял. По обоим методам вопрос: вот 20 мЭВ у Вас сдвиг – это не спиро и потом спиро. А скажите пожалуйста, когда Вы спиросоединения, любые, скажем, **PTTP** и **sPTTP**, исследуете, то молекулы удваиваются. У Вас не может быть этот эффект связан с эффектом сольватации? Вот представим себе, что спиросопряжения нет, теоретически. Молекулы расширяются, у Вас изменяется сольватация, и она небольшая будет, это изменение сольватации,

поскольку молекула нейтральная, она не заряжена, будь это ион – там здоровое было бы изменение энергии сольватации. Вот и всё, и никакого спиросопряжения нет. Вот над этим вопросом Вы не задумались? И причем эффект сольватации, когда Вы в любом растворителе будете снимать мономер-димер будет одинаковый почти, но разные, может быть, энергии. Ну, практически везде он будет наблюдаться.

Иванов Константин Сергеевич:

Согласен, наверное, действительно, возможно. Измеряли не только в одном растворителе, измеряли в том числе и в толуоле. Там тоже наблюдался сдвиг. Но если Вы говорите, что это может быть в каждом из них... Принципиально да, но я не знаю тогда, как можно элиминировать это.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А может обоснование какое-то? У Вас в выводах написано, что есть спиросопряжение. Обоснование, вот кроме этого, может, расчеты Вы делали, что-то ещё?

Иванов Константин Сергеевич:

Расчёты тоже проводились, да, они приведены в диссертации. Плюс есть данные циклической вольтамперометрии, которые также показывают, что при реализации спиросопряжения у нас должна повышаться энергия высшей занятой и понижаться энергия низшей вакантной молекулярных орбиталей, что мы, собственно, и фиксируем. Здесь по данным, правда, такой же небольшой величины эффект. По совокупности двух методов нам кажется, что это так.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно, а скажите, пожалуйста, Вы упомянули в ответе, что Вы исследовали эффект сопряжения методом ЦВА (циклической вольтамперометрии). Что из данных циклической вольтамперометрии Вы установили, то есть из потенциалов для мономера и димера? Отнесли, видимо, какое-то изменение к сопряжению? Что Вы наблюдали в целом?

Иванов Константин Сергеевич:

Повышение уровня энергии высшей занятой молекулярной орбитали в спиродинере по сравнению с неспироциклическим аналогом.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Нет, по ЦВА конкретно?

Иванов Константин Сергеевич:

Высшую занятую по ЦВА мы можем определить.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Потенциал вы её определяете.

Иванов Константин Сергеевич:

Да, да, да, да, его. Повышение этой энергии можно связать с тем, что оно повышается за счет именно спиросопряжения.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

То есть по циклической вольтамперометрии у Вас потенциал куда смещался? Вот Вы измеряете мономер, не спиро, и димер; измеряете, и сравниваете их потенциалы. У димера относительно мономера куда смещается?

Иванов Константин Сергеевич:

Чуть выше, чуть выше во всех случаях. Ой, простите.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Нет, это не потенциал, потенциал мне, не ширину запрещённой зоны.

Иванов Константин Сергеевич:

Нет, вот сюда. Энергия ВЗМО стала выше.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

А потенциал покажите мне, это энергия ВЗМО.

Иванов Константин Сергеевич:

Вы можете отсюда вычесть 4,8.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Понятно. То есть она у вас смещается, понятно, ниже. А скажите пожалуйста, тот же самый вопрос в циклической вольтамперометрии. Когда Вы процесс восстановления делаете, это что за процесс? Если, скажем, одноэлектронный процесс, допустим, есть сам потенциал – это суть $\Delta G_{\text{газ}}$, перенос электронов в газе, энергии Гиббса плюс Δ от ΔG сольватации. Когда вы меряете восстановление, у Вас получается ион заряженный, то есть энергия ресольватации большая, и то же самое возникает у Вас с сольватацией – это не связано?

Иванов Константин Сергеевич:

Может быть, может быть.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шундрин Леонид Анатольевич:

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Скажите, пожалуйста, вот у этих вот небольших РТ, РТР квантовые выходы какие были?

Иванов Константин Сергеевич:

27%, по-моему, процентов.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

У которых нет сопряжения, нет, вот этих маленьких.

Иванов Константин Сергеевич:

А для маленьких мы даже не меряли, они очень слабо светятся.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Понятно. Так еще вопрос, пожалуйста. Да, Алексей Яковлевич.

Член диссертационного совета – д.х.н., доцент РАН Тихонов Алексей Яковлевич:

У меня уточнение, вопрос по органической химии. Вот когда Вы получали несимметричные малоновые эфиры и написали, что с хорошими выходами.

Иванов Константин Сергеевич:

61 процент.

Член диссертационного совета – д.х.н., доцент РАН Тихонов Алексей Яковлевич:

Вот, когда проводите первую стадию, то, по-видимому, наряду с моноалкилированием есть исходный и есть диалкилированный. Как в этом случае? То есть Вам приходилось выделять моноалкилированный? А вторая стадия понятно, там должна быть с хорошими выходами.

Иванов Константин Сергеевич:

Да, вторая стадия протекает хорошо. А на первой стадии у нас получалось удобно, что продукт моноалкилирования... Мы проводили реакцию при повышенной температуре, чтобы максимально быстро провести реакцию замещения заранее сгенерированным анионом малонового эфира. И получалось так, что основным продуктом являлся продукт моноалкилирования, и он при стоянии кристаллизовался, его было легко отделить. Он кристаллизовался чистым, а остатки можно было дочистить колоночно, но это не просто.

Член диссертационного совета – д.х.н., доцент РАН Тихонов Алексей Яковлевич:

А, легко отделялся. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Евгений Васильевич.

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

Одно маленькое замечание: комментируя слайд номер два, вы назвали соединения электронноизбыточными и электроннонедостаточными. Насколько это точно?

Иванов Константин Сергеевич:

Электронноизбыточными и электроннодефицитными.

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

Ну, недостаточными, дефицитными – всё равно. Это катионы и анионы? Или все-таки это оба нейтральных соединений? Может просто ограничиться словами доноры и акцепторы?

Иванов Константин Сергеевич:

Без расшифровки термина, кажется, что могут возникнуть разночтения, что такое донор и акцептор.

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

Ну ладно, теперь настоящий вопрос, тот же самый слайд номер 18, левый нижний график. Подписано, что это нормализованное поглощение, и сравнивается, значит, спироциклическое соединение и обычное линейное. То есть, грубо говоря, Вы кривые подтянули друг к другу. Вопросы два. Первый, насколько экстинкция отличается спироциклического от нециклического? И второй вопрос, а какова экстинкция тех соединений, с которыми Вы работаете, по сравнению с теми соединениями, которые традиционно используются в этой области?

Иванов Константин Сергеевич:

Коэффициенты экстинкции для спироциклических соединений во всех этих рядах чуть меньше, чем в 2 раза выше, чем для их неспироциклических аналогов. Экстинкции для соединений практически одинаковые, практически неизменные, например, по сравнению со стандартными соединениями, содержащими только фенильные и тиофеновые фрагменты, с точностью до небольшой величины, которые представлены в литературе и часто используются.

Член диссертационного совета – д.х.н., Малыхин Евгений Васильевич:

То есть не на порядки?

Иванов Константин Сергеевич:

Нет, нет, нет, нет, нет, нет.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Алексей Васильевич, остался вопрос?

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

У меня парочка вопросов есть. Первый. Когда Вы комментировали слайд 20, Вы сказали, что это «один из способов» или «первый способ ведения асимметрии в молекулу». Ну какой-то, я правильно понял?

Иванов Константин Сергеевич:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

Я понимаю, когда говорят введение бензольного кольца, введение там атома йода, а что такое введение асимметрии? Асимметрия – это отсутствие симметрии. Как можно ввести в молекулы то, чего нету?

Иванов Константин Сергеевич:

Это элемент, снижающий общую симметрию молекулы. Это не совсем точный термин. Согласен.

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

Ну понятно, хорошо, теперь покажите, пожалуйста, слайд 11. Все спиросоединения, которые Вы получаете, являются хиральными.

Иванов Константин Сергеевич:

Да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Ткачев Алексей Васильевич:

Если говорить о кристаллах, то кристаллы могут быть либо истинными рацематами, либо рацемическими конгломератами. Такие кристаллы должны различаться по физическим свойствам, в том числе по люминесцентным. Во всех случаях у Вас есть смеси 2 энантиомеров. Вы этот вопрос в докладе вообще никак не осветили. Прокомментируйте как-нибудь, может ли, хотя бы по литературным данным, влиять на вот эти свойства, которые Вы изучаете, то обстоятельство, что молекулы хиральные или ахиральные? Спасибо.

Иванов Константин Сергеевич:

Да, спасибо за вопрос. Действительно, во всех реакциях получается смесь, рацемическая смесь до того, как мы кристаллизуем эти соединения. Соотношение

энантиомеров один к одному, поскольку у нас не используются никакие хиральные реагенты и добавки в данных условиях реакции. При кристаллизации в кристалле у нас образуется истинный рацемат, то есть молекулы упаковываются друг за дружкой, R и S форма. В общем, могу показать элементарную ячейку одного из соединений. Там видно, что они как раз-таки меняются друг за дружкой. Принципиально эти изомеры можно разделить. Если в том виде, в котором они сейчас есть, то с помощью какой-нибудь хиральной фазы, препаративной хроматографии на хиральной фазе. Если можно потратить некоторое время на химические способы, то можно карбонильные группы восстановить, образуется ряд диастереомеров, диастереомеры перевести... Описываю традиционный метод, который несколько раз применялся в литературе. ...Перевести в силиловые эфиры, разделить колоночно, окислить пиридиния хлорохроматом до кетонов и получить оптически чистые формы, R и S каждого из изомеров.

Кстати, по второй части вопроса про свойства. В литературе сейчас известны примеры, когда оптически чистое соединение, то есть хромофор, содержащий какой-то элемент хиральности и выделенный в чистом виде, показывает круговую поляризацию люминесценции, то есть излучает уже поляризованный свет сам по себе. И это свойство завязывают именно на оптическую чистоту и наличие хирального элемента рядом с хромофорной частью.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Скажите, пожалуйста, правильно ли я понимаю, что у Вас количество соединений исходных (26, да?) – их больше чем то, которое Вы, собственно, использовали для синтеза? Вот этих вот тиюфеновых?

Иванов Константин Сергеевич:

Да, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

На основании чего был сделан выбор, почему с остальными это не делали?

Иванов Константин Сергеевич:

На самом деле всё это связано со временем. Изначально была первая часть проекта, потом была вторая часть проекта, когда одну закончили, начали другую. Почему, например, на основе вот этих соединений с фенильными заместителями не были, например, несимметричные с малонитрилом сделаны? Тут конденсация

протекает плохо с малонитрилом, поэтому несимметричный получить сложно. Поэтому, с одной стороны, временными затратами, с другой стороны, свойствами соединения несколько ограничено.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Владимир Владимирович.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Спасибо. Первое вопрос такой. Как-то мы привыкли, что потенциалы окислительно-восстановительные – это электрохимические свойства, люминесценция – это свойство в области оптической спектроскопии, оптоэлектронные свойства – это когда совместное действие, ну, например, солнечная батарея: попадает свет и возникает разность потенциалов. Какие конкретно оптоэлектронные свойства Вы исследовали?

Иванов Константин Сергеевич:

Мы циклическую вольтамперометрию завязываем на некоторые характеристики электронных состояний молекулы, на энергии синглетных и триплетных состояний в том числе, и это называем электронными свойствами.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Еще раз, я не зря сказал преамбулу. Какие оптоэлектронные свойства исследовали?

Иванов Константин Сергеевич:

Мы не дошли до стадии прототипирования устройств.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Спасибо, я понял. Спасибо. Нет их. Второй вопрос касается 20 мэВ. Это понятно, эВ можно измерять – это физическая величина, спектроскопическая – обратные сантиметры. Сколько обратных сантиметров?

Иванов Константин Сергеевич:

Обратных сантиметров? Не могу сказать сходу, но...

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Спасибо, я понял ответ.

Иванов Константин Сергеевич:

По шкале...

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Достаточно, достаточно. Это порядка 50 обратных сантиметров, то есть существенно меньше просто колебательного кванта самого маленького, 200 обратных сантиметров. То есть незначительное такое уширение, конечно, любые сольватационные эффекты его на раз объясняют, не обязательно привлекать.

Теперь более серьёзный вопрос. Как прозвучало у Вас, и в автореферате написано, что переносится энергия по Фёрстеру. У вас написано «фёрстеровский», недавно нам специалисты из Черноголовки объясняли, что это жаргон. Перенос энергии по Фёрстеру.

Иванов Константин Сергеевич:

Да, это я уже знаю.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Вопрос-то в другом. Первое, как Вы определили мультиплетность состояния, из которого происходит?

Иванов Константин Сергеевич:

Не определяли.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Никак, значит, возможно и из триплетного.

Иванов Константин Сергеевич:

Принципиально, да.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Да, перенос из триплетного, он происходит по Декстеру, а не по Фёрстеру. Это классика.

Иванов Константин Сергеевич:

Но здесь малое расстояние между хромофорами.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Второе, второе... Да, расстояние, расстояние совершенно для переноса по Декстеру у вас, а не по Фёрстеру.

На каком основании сделан вывод о механизме переноса энергии?

Иванов Константин Сергеевич:

Основания я перечислял в докладе.

Член диссертационного совета – д.х.н., Шелковников Владимир Владимирович:

Понятно. И к этому же небольшой штрих. Если Вы говорите о сопряжении даже незначительном, то у Вас возможен просто внутримолекулярный переноса электронов через это незначительное сопряжение. Безотносительно этих двух механизмов.

Ну, наверное, наверное, сейчас я посмотрю. Наверное, иссякли у меня вопросы. Да, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Давайте вернёмся к органической химии. Напомню, что защита идёт по этой специальности.

Слайд восьмой можно? Какая из вот из этих вот стадии у Вас новая? То есть новизна в синтезе соединения **5** она каком месте появляется?

Иванов Константин Сергеевич:

По сути дела, предложенный способ использования *трет*-бутиловых эфиров, хотя он не является принципиально новым, но в контексте синтеза таких структур новый, и подобраны оптимальные условия для проведения стадии спироциклизации.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А сами соединения, которые получены, новые?

Иванов Константин Сергеевич:

Кроме одного, да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Какой не новый?

Иванов Константин Сергеевич:

Вот этот, с бромидом который.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Он был известен?

Иванов Константин Сергеевич:

Да, он был известен сам по себе.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Так 12 слайд. Вот здесь Вы в двух словах сказали механизм образования циклобутана. У Вас наверняка где-то есть на эту тему запасной слайдик, покажете?

Иванов Константин Сергеевич:

Есть, да, давайте. Ну, не механизм скорее.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

А, схему, хорошо.

Иванов Константин Сергеевич:

В общем, при атаке иодид-аниона у нас элиминируются молекула йод-бром, считается, образуется дибром-орто-хинодиметановая структура, которая является активным, достаточно активным диеном, и, если она не атакует спироцикл, то происходит внутримолекулярное замыкание цикла циклобутанового и образуется побочный продукт. По литературным данным конротаторно должно быть по симметрии орбиталей.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Понял, спасибо.

Так, ну что? Наверное, достаточно вопросов? Да. Все, спасибо, пока свободны. Переходим к следующему, а именно к выступлению научного руководителя. Кандидат химических наук, Мостович Евгений Алексеевич, заведующий Лабораторией низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета.

к.х.н. Мостович Евгений Алексеевич:

Доброго, уважаемые коллеги!

Наверное, стоит сказать про Константина как человека, как молодого научного сотрудника. Константин пришел к нам в лабораторию еще будучи студентом второго, если не первого курса. Второго. И на самом деле очень быстро проявил интерес, причём очень живой интерес, именно к синтезу. И ему было очень интересно не просто делать структуры, а делать структуры с изучением их каких-то свойств. И это на самом деле очень сильно подбадривает человека для дальнейшей работы. И как человек, у которого большой опыт приёмки экзаменов магистрантов и так далее, иногда смотришь на человека и понимаешь, что он получит там определенную оценку; так и здесь у меня было: человек получит, дойдёт до диссертации.

Собственно говоря, все его качества позволяют ему быть полноценным исследователем. Это упорство в работе, методичность. Он отлично ставит себе цели и задачи, идёт медленно, может быть, иногда, но очень целенаправленно для того, чтобы достичь эту цель. Причём самое интересное, что Константин может не концентрироваться только на одной цели. Он может сразу разбить задачу на подцели, и

идти параллельно какой-то одной цели, и этим самым повышается его большая эффективность.

Я не скажу, что у него была очень легкая тематика диссертации, потому что реакции были довольно сложные, было множество проблем. Иногда даже была идея о том, чтобы отказаться от ряда структур. Но Константин проявил настойчивость и всё-таки добился цели, которую вот сейчас вы видите на слайдах.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Заключение, пожалуйста. Заключение: достоин, не достоин?

к.х.н. Мостович Евгений Алексеевич:

Заключение: я считаю, что Константин всецело достоин быть кандидатом химических наук, и я прошу диссертационный совет проголосовать «за».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Слово предоставляется секретарю диссертационного совета для оглашения документов, поступивших в диссовет.

Ученый секретарь диссертационного совета – д.х.н. Лузина Ольга Анатольевна:

Диссертация выполнялась в Новосибирском национальном исследовательском государственном университете. В заключении организации указано, что в период подготовки диссертации соискатель работал в этом университете в Лаборатории органической оптоэлектроники Факультета естественных наук в должности инженера-исследователя с декабря 2020 г. по октябрь 2021 г.; позже в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук в должности младшего научного сотрудника с октября 2021 г. по настоящее время.

Константин Сергеевич окончил с отличием Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук по специальности «Фундаментальная и прикладная химия» (кафедра органической химии) в июне 2020 года; с сентября 2020 года и по настоящее время (видимо, время выдачи заключения) обучается в аспирантуре НГУ.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана Новосибирским государственным университетом в 2023 году.

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Учёного совета Новосибирского государственного университета 20 сентября 2023 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук Мостович Евгений Алексеевич.

На предзащите диссертации было два рецензента. Первым рецензентом выступал кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории органической электроники Новосибирского института органической химии Мельникова-Беккер Кристина Сергеевна. Отзыв положительный на работу.

И второй рецензент кандидат химических наук, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Семенов Николай Андреевич. Отзыв также на работу положительный.

В заключении организации, в которой выполнялась диссертация, указано, что разрабатываемая Константином Сергеевичем тема является актуальной, поскольку светоизлучающие органические полупроводниковые материалы, которые известны в настоящий момент, обладают рядом недостатков, ограничивающих их повсеместное использование. Решением данных проблем может стать использование спироциклической архитектуры при построении эмиттеров. В связи с этим поиск методов синтеза спироциклических соединений, в которых базовый строительный блок имеет потенциал к дальнейшей химической модификации, в том числе с образованием протяжённых молекул, чья топология может способствовать их более плотной упаковке в кристалле и улучшению полупроводниковых свойств, представляется достойной и крайне актуальной задачей.

Отмечается, что в работе присутствует теоретическая и практическая значимость. Найден новый эффективный метод синтеза спирононандионов. Предложен метод конструирования симметричных и несимметричных спироциклических молекул посредством тандемной реакции циклоприсоединения/ароматизации. Впервые показано, что для производных спирононандиона характерно слабое спиросопряжение. Впервые показано, что некоторые несимметричные производные проявляют термически активируемую задержанную флуоресценцию или демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

В ходе выполнения работы использовались современные методы тонкого органического синтеза и физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений. Оптоэлектронные свойства синтезированных соединений исследовались методами циклической вольтамперометрии, УФ-Вид

спектроскопии, а также методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии при комнатной температуре и 77 градусах Кельвина.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в международных рецензируемых научных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus и входящих в список ВАК, а также 12 сообщений в виде тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Вклад соискателя в синтетическую часть обеих статей является основным и заключается в постановке задач исследования, планировании и проведении синтеза всех новых соединений, доказательстве их строения на основании спектральных данных, анализе экспериментальных данных и обсуждении результатов.

Все представленные в диссертационной работе результаты, включая экспериментальную работу по синтезу, выделению, очистке полученных соединений, а также анализу и интерпретации данных физико-химических исследований выполнены автором лично, кроме отдельно оговоренных случаев. Автором был проведён анализ и обобщение литературных данных по тематике исследования, внесён основной вклад в формирование общего направления работы и постановку конкретных целей и задач исследования. При непосредственном участии соискателя осуществлялась подготовка научных публикаций по теме работы. Опубликованные результаты достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Во время выполнения диссертационной работы Константин Сергеевич проявил себя как самостоятельный и квалифицированный исследователь, являлся исполнителем грантов РНФ, участвовал в работах, поддержанных Министерством науки и высшего образования России. Также Иванов Константин Сергеевич является обладателем стипендии им. Н.Н. Ворожцова «за достигнутые успехи в изучении органической химии», учреждённой Новосибирским институтом органической химии.

Константин Сергеевич руководил и руководит выполнением исследований студентами ФЕН НГУ, а именно студентом бакалавриата и магистратуры, а также проводит семинары на кафедре органической химии ФЕН НГУ по спецкурсу «Физические методы установления структуры органических соединений».

Диссертационная работа Константина Сергеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности «органическая химия».

Заключение принято на заседании Кафедры органической химии ФЕН НГУ. Присутствовало на заседании 13 человек, в том числе 11 кандидатов наук и 1 доктор

наук. Результаты голосования: «за» - 13. Подписано председателем заседания кафедры Резниковым Владимиром Анатольевичем, и секретарем кафедры Халфиной Ириной Александровной. Утверждено проректором по научно-исследовательской деятельности Новосибирского государственного университета, доктором физ.-мат. наук Чуркиным.

Отзыв ведущей организации. Напоминаю, что это Иркутский институт химии имени Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук. В отзыве ведущей организации также отмечается, что синтез функциональных органических соединений с заданными свойствами является актуальным и интенсивно развивающимся направлением на стыке органической химии и химии материалов. Отмечается, что диссертационная работа Константина Сергеевича связана с разработкой новых методов синтеза спироциклических соединений, является актуальной и практически значимой работой.

Далее в отзыве ведущей организации анализируется и комментируется структура диссертации, которая является вполне традиционной.

Отмечается, что несомненным достоинством диссертации является то, что Константин Сергеевич не ограничился разработкой новых методов синтеза производных спирононандиона, а 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 вольтамперометрию и квантово-химические расчеты. Это позволило ему обнаружить для некоторых из полученных соединений эффект спиросопрежения двух ортогональных π -систем, а также решить ключевую задачу - получить новые красители, обладающие термически активируемой задержанной флуоресценцией.

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. 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 Органическая химия.

Таким образом, рассматриваемая диссертационная работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия и удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» в действующей редакции, предъявляемым ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Иванов Константин Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности Органическая химия.

Отзыв составлен заведующим Лабораторией фотоактивных соединений Иркутский институт химии имени Фаворского, доктором химических наук, Андреем Геннадьевичем Львовым.

Отзыв обсужден и единогласно утвержден на совместном заседании Лаборатории фотоактивных соединений, Лаборатории фармацевтической и медицинской химии и Лаборатории структурных исследований Иркутского института химии.

Отзыв ведущей организации утвержден директором Иркутского института химии, доктором химических наук, Андреем Викторовичем Ивановым.

У нас имеются три отзыва на автореферат.

Первый отзыв подписан старшим научным сотрудником Института катализа имени Борескова, кандидатом химических наук по специальности «кинетика и катализ», Оттенбахером Романом Викторовичем. Отзыв положительный. При прочтении автореферата возникли следующие вопросы:

1) Почему для синтеза одних соединений использовалась палладий-катализируемая реакция кросс-сочетания Стилле, а для других - сочетание по Сузуки? Нельзя ли было во всех случаях избежать применения токсичных оловоорганических реагентов и использовать более доступные борорганические производные?

2) На схеме 14, демонстрирующей синтез несимметричных спироциклических соединений по реакции кросс-сочетания Сузуки, среди реагентов не указано основание. Вероятно, это опечатка, так как из Таблицы 12, представленной в тексте

диссертации становится ясно, что использовалась добавка калий фтор и ацетат калия. Также из текста не совсем ясен выбор в качестве катализатора комплекса палладия. Чем обусловлен именно такой выбор условий реакции?

Следующий отзыв подписан доцентом кафедры общей химии Факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, кандидатом химических наук по специальности «неорганическая химия» Ельцовым Ильей Владимировичем. Отзыв положительный. Отмечается, что знакомство с работой не было совсем безболезненным: в самом начале автореферата неподготовленного читателя встречает целая серия жаргонных выражений, англиканизмов и прочих высказываний, использование которых автор по какой-то причине считает допустимым. Приведу несколько примеров:

1. В первую очередь в глаза бросается аббревиатура УФ-Вид спектроскопии. Очевидно, что автор имеет ввиду английскую аббревиатуру, однако в русском языке существует другое обозначение для этого метода. Надо полагать, автор прекрасно об этом осведомлен.

2. Хотелось бы узнать, какой из номенклатур пользовался соискатель, обзывая P_2O_5 пентОксидом фосфора. И у систематической номенклатуры ИУРАС, и у традиционной - совершенно другой взгляд на название оксида фосфора (V).

Так, и еще один отзыв, подписанный кандидатом химических наук, научным сотрудником Лаборатории металл-органических координационных полимеров Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Демаковым Павлом Андреевичем. Отзыв положительный, без замечаний.

Все, Константин Сергеевич, ответьте, пожалуйста, на замечания ведущей организации и на отзывы на Ваш автореферат.

Иванов Константин Сергеевич:

Так, касательно комментариев по отзыву ведущей организации, про состав реакционных смесей. В целом, конечно, согласен с Андреем. Да, действительно можно было указать подробнее, однако данную часть работы мы проводили в достаточно быстром, ускоренном режиме формата «подходят условия / не подходят», поэтому детального анализа реакционных смесей не предполагалось, как не предполагалась и очистка и выделение индивидуальных компонентов. Мы анализировали спектры 1H ЯМР на предмет наличия характерных сигналов и там, где их видели, то и писали в таблицу. Если нет, то говорили, что условия реакции не подходят, но в будущем, конечно, более внимательно отнесёмся к такого рода замечаниям.

Про ЯМР спектры. Хочется сказать, что они действительно опубликованы в Supporting information обеих публикаций. Они достаточно типичные, за исключением того, что для некоторых соединений в спектрах ^{13}C ЯМР сигналы сливаются, и общее количество сигналов можно определить только либо в режиме JMOD, либо по интегральной интенсивности в соответствующем режиме записи спектра. В остальном всё достаточно типично и характерно.

Так, это дальше.

Касательно комментария про реакцию кросс-сочетания Сузуки и кросс-сочетания Стилле. Вообще изначально мы использовали, действительно, реакцию кросс-сочетания Стилле, поскольку она подразумевает использование малонуклеофильной среды: растворитель, катализатор, никакого основания и только два компонента: галогенид и оловоорганическое соединение. Поскольку для нас было критически важно отсутствие сильных нуклеофилов и сильных оснований в системе, поскольку спироцентр в спироби[индан]дионе является нуклеофильно подвижным, чувствительным, точнее, и разлагается, например, в одномолярной щёлочи или при использовании *трет*-бутилата калия даже в условиях реакции, если мы ставим реакцию Сузуки. Выходом, потом, со временем уже, стала опробованная система с добавкой ацетата калия и фторида калия. Она позволяет проводить реакцию в слабо нуклеофильных условиях, спироцентр сохраняется и кросс-сочетание происходит. Плюс мы хотели дополнительно расширить, исследовать химические свойства базовых спироциклов, проверить все реакции, которые на них потенциально способны идти. Также добавлю, что хорошо протекает реакция Соногашира с ацетиленами терминальными. Реакция Кумада, по понятным причинам, в силу наличия карбонильных групп очень электрофильных не протекает, происходит присоединение по карбонильным группам.

Это касательно первой части. Вторая часть, чем обусловлены такие условия. Действительно, в автореферате добавка KF и ацетат калия пропущена, она есть диссертации, но это небольшая опечатка. И почему именно такие условия? Фторид калия мы используем для активации боронового эфира, для кватернизации атома бора, чтобы сделать из него хорошую уходящую группу в реакции кросс-сочетания. Плюс фторид-анион может реагировать с интермедиатом палладиевым, заменяя связь Pd-Br, которая образуется на первой стадии, на Pd-F, и образует слабо координированный, в том числе пяти-координированный комплекс палладия, который облегчает стадию восстановительного элиминирования из этого комплекса. Плюс использовали

катализатор не тетраakis(трифенилфосфин)палладий, который традиционно используем, а с дифенилфосфоферроценовым лигандом, поскольку это большой стерически затруднённый лиганд. Он, во-первых, бидентатный, и жёстко фиксирован в *цис*-конфигурации после стадии трансметаллирования, чем облегчает стадию восстановительного элиминирования, а с другой стороны, он стерически затрудненный и, опять же, облегчает стадию восстановительного элиминирования. Это один из достаточно стандартных лигандов, хотя и менее распространённый.

Касательно отзыва Ильи Владимировича. Действительно, в работе встречается некоторое количество некорректных аббревиатур. В презентации я постарался от них избавиться. В наименовании пентаоксида фосфора произошла небольшая ошибка и потерялась буква.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, так принимаем всё? Тогда переходим к следующему пункту, а именно к выступлению официальных оппонентов. Первый оппонент – доктор химических наук Лупоносов Юрий Николаевич, ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимеров материалов им. Ениколопова, Москва. Спасибо, что приехали.

Официальный оппонент - д.х.н. Лупоносов Юрий Николаевич:

Добрый день, уважаемые коллеги. Меня слышно?

Я внимательно ознакомился с диссертацией Иванова Константина Сергеевича. В целом, говоря об актуальности данной работы, хотелось бы сказать следующие общие слова. Безусловно, разработка новых органических соединений с ценными оптическими и электронными свойствами остается актуальной, здесь спору нет. То, на чем сфокусировался диссертант, а он сфокусировался на разработке новых спирособъединений, которые могут по всей логике реализовать вот этот вот TADF-эффект. То есть сделать так, чтобы на донорной и акцепторной части были локализованы ВЗМО, НСМО, чтобы их так реализовать, чтобы разница между триплетом и синглетом была минимальная для возможности переноса энергии с триплета на синглет. Идея эта достаточно оригинальная. Исследований на эту тему в литературе почти нет, либо встречаются в недостаточном объёме, чтобы ответить на то, насколько перспективен этот подход, есть ли в нём какие-то нюансы и так далее. Поэтому, на мой взгляд, тема весьма актуальна. Я, конечно, как больше имеющий дело

не только с люминесцентными, но там и еще и с фотоактивными материалами, с перовскитами, органическими солнечными батареями, вижу здесь ещё много вариантов, где бы диссертант мог использовать полученные молекулы. В частности, это могли бы быть и дырочно-транспортные материалы, материалы для фотоники. Вот тот эффект внутримолекулярного переноса энергии, реализованный на одном из соединений, где он сделал несимметричные, по Кнёвенагелю одну группу карбонильную заместил, честно говоря, я, по-моему, не встречал, кто бы реализовывал так вот внутримолекулярный перенос на спиросоединениях. Вот моя диссертация кандидатская, она как раз была посвящена синтезу молекулярных антенн, но там и для разделения двух хромофоров использовали атом кремния и доказывали, что там идёт перенос по Фёрстеру. В данном случае диссертант утверждает, что это было по Фёрстеру, но, конечно, доказать он это не может. Но и опровергнуть это тоже сложно. Здесь нужно использовать не самые тривиальные способы исследования. Тем не менее, даже если бы этот перенос был по Декстеру, мне кажется, это было бы ещё интересней, так что в любом случае эти материалы, те подходы, которые он сделал, они весьма перспективны.

Дальше я немножечко расскажу о том, из чего состоит вся диссертация, не вчитываясь в каждую букву и слово, но так, чтобы вы понимали, что в ней изложено, если не успели полностью прочитать. Размер литературного обзора я бы оценил как средний, но тем не менее в нем достаточно 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 их синтеза, особенно подробно рассмотрены методы синтеза спиросопряженных соединений. Заканчивается глава по литературному обзору вполне логичным рассмотрением методов исследования фотофизических свойств TADF-эмиттеров и после выводами из литературного обзора, в которых диссертантом обосновывается выбор направления исследований.

После лит. обзора следует обсуждение полученных результатов. Это вторая глава. Она состоит из четырёх подразделов. Чуть бегло пробежусь, что в каждом из них рассматривается. В первом описываются результаты по разработке метода синтеза производных спирононандиона посредством реакции двойного внутримолекулярного ацилирования. Далее следует стадия гидролиза сложноэфирной группы, которая, несмотря на очевидность, вызвала затруднения и потребовала от диссертанта немало усилий по оптимизации и поиску пути решения, поскольку в случаях гидролиза

метилового или этилового эфиров образовывалось значительное количество продуктов декарбоксилирования. Диссертант данную проблему решил, используя *трет-*бутильную группу. Поиск универсального способа спироциклизации оказался не менее простым для диссертанта, поскольку хорошо известные из литературы условия приводили также к декарбоксилированию субстрата. Тем не менее, он провел большую работу и смог достичь достаточно хороших выходов спироциклических продуктов. Важным, на мой взгляд, результатом здесь стало получение серии спиросоединений, в том числе функциональных, например, дигалоген производных. Они представляют большой интерес для дальнейшей модификации и получения разных органических полупроводниковых материалов. Помимо этого, также хотелось бы отметить, что им 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 уже описывается метод получения производных спироби[индан]дионов, в которых построение спироцикла осуществляется не на последней стадии синтеза, а с использованием модульного принципа сборки всей молекулы. Это снижает вероятность того, что получение спироцикла станет "узким местом", поскольку каждый из строительных блоков, который участвует в этой в тандемной реакции, может быть синтезирован отдельно и независимо от спирофрагмента.

Следующий раздел диссертации посвящен, на мой взгляд, весьма элегантному исследованию эффекта спиросопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона. Несмотря на то, что здесь были многие вопросы: точно ли, не точно ли есть там спироэффект, при наличии тех методов, которые использовал диссертант, они вполне традиционны, современны. Более сложные методы, наверно, пролили бы больше света, но тем не менее, на мой взгляд, здесь есть высокие основания утверждать, что действительно для них характерно слабое спиросопряжение π -систем, рожденное спироатомом.

Последний подраздел Главы 2 посвящен уже синтезу несимметричных донорно-акцепторных спироциклов на основе 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона. Как я уже сказал, здесь наиболее для меня интересно и важно для дальнейшей работы уже за рамками диссертации было бы получение вот этих систем с внутримолекулярным переносом энергии и изучение их более детально.

Последней вещью, которая была в диссертации, уже был синтез донорно-акцепторных несимметричных систем с использованием реакции Сузуки и исследование их свойств.

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

Научная новизна исследований, представленных в работе, не подлежит сомнению. В частности, были разработаны новые методики спироциклизации 2,2'-ди([гет]арилметил)малоновых кислот и условия гидролиза эфиров малоновых кислот; показано, что тандемная реакция циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве $\pi 2$ -компоненты используется спирононан-диен-1,6-дион, позволяет получать как симметричные, так и несимметричные аннелированные молекулы, последовательно вводя 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 для практики свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в первую очередь в том, что на предложенных моделях для изучения явления спиросопряжения в аннелированных соединениях в сравнении с модельными соединениями с использованием методов квантовой химии и УФ-Видимой спектроскопии было весьма убедительно показано, что для полученных соединений характерно слабое спиросопряжение π -подсистем. 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 их использования 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 аналогами. 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 диссертации нет. Однако есть некоторые отдельные вопросы и замечания:

1) В работе встречается много опечаток и неточностей в написании и склонении слов.

2) Можно было бы также в ряде случаев использовать более привычные термины, но здесь, наверное, дело вкуса. Например, вместо «электроннедостаточного» использовать везде «электронодефицитный».

3) Также на странице 46, схема 38. Это схема по возможным путям 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) Страница 70, где диссертант описывает проблемы при синтезе **sPTTP** по реакции кросс-сочетания Стилле. Он 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. Возможно 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 на схеме 54 диссертант использовал более длинные кольцевые алифатические группы, но при этом все равно отмечал очень низкую растворимость данного соединения.

5) В работе синтезированы донорно-акцепторные системы, обладающие безызлучательным внутримолекулярным переносом энергии с донорного на акцепторный фрагмент. Однако для таких систем оценивают еще, как правило, 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 некоторых. Кроме того, в большинстве случаев органические люминофоры, как известно, используются в тонких пленках, а не в растворах, поэтому исследование

полученных люминофоров в твердом виде представляло бы большой практический интерес, но они проведены не были, что на мой взгляд могло бы усилить работу, если бы было наоборот.

7) Последнее замечание, что в работе не приводятся оптические свойства для некоторых целевых соединений, например, для симметричных и несимметричных соединений, полученных посредством реакции кросс-сочетания Сузуки.

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

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

Заключение официальное. 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».

У меня, в принципе, все.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо большое, Юрий Николаевич. Константин Сергеевич, ответьте на вопросы.

Иванов Константин Сергеевич:

В общем, касательно опечаток. Да, действительно, в работе присутствует их некоторое количество. Спасибо за внимательное чтение диссертации. В следующий раз постараемся исправить.

Касательно стрелочек на схеме. На схеме приведены не обычные стрелки, которые мы используем для синтеза. В рамках данной части обсуждаются принципиальные методы построения целевой структуры и используются ретросинтетические стрелки, так называемые, которые соответствуют трансформам, то есть воображаемым превращениям, которые приводят к целевому продукту. Их традиционное расположение – от целевого продукта к исходным соединениям. Поэтому есть некоторая неточность.

Касательно того, почему реакция Стилле не прошла. Действительно, низкая растворимость промежуточно образующегося продукта может влиять на то, что финальный продукт мы в ней не выделили, потому что, действительно, в этой реакции использовали C8 углеродные линейные хвосты в алкильных заместителях. В аналогичном синтезе, который удался, использовали C12, которые повышают сильно растворимость. Со своей стороны, могу точно гарантировать, что это не связано с некачественным катализатором, потому что катализатор отдельно тестировали на схожей тестовой реакции, с некачественной оловоорганической компонентой, поскольку, опять же, её тоже вводили отдельно в реакцию, реакция протекает. Традиционные условия реакции, которые здесь используются, — это не какая-то экзотика, что-то стандартное, которое должно протекать. Если бы все реакции, которые должны протекать, протекали бы, было бы очень здорово.

Дальше, про недостаток характеристики. Действительно, часть, которую Юрий Николаевич рекомендует добавить про детальное изучение FRET, или, как заметили члены диссовета, переноса по Декстеру, мы обязательно дополним, проведем дополнительные исследования перед полноценной публикацией этой части фотофизической.

Касательно того, что не измерены квантовые выходы. Квантовые выходы для некоторых соединений измерены, однако данные пока предварительные и, не имея точной уверенности в этих значениях, я не стал включать их в диссертационную работу. Предварительные данные представлены здесь. Для донорно-акцепторной системы квантовый выход 27%, для **sPTTP** 38%. Традиционно, первичная характеристика соединений производится в растворах, не в тонких пленках, для наших целей. В случае, если это будет признано перспективным, то можно провести и в матрицах, и в плёнках, и много ещё в чём.

Касательно того, что нет некоторой характеристики для соединений. Часть этих соединений, даже несимметричные, имеют два ярко выраженных донора, для них не

записаны спектры, поскольку они не соответствуют донорно-акцепторной архитектуре, а использовались исключительно, чтобы проверить работоспособность метода. Соединения **221-223**, как полученные в рамках [4+2]-циклоприсоединения-ароматизации, вообще содержат очень малую π -систему и не должны проявлять, и, собственно, не проявляют каких-то особенных оптических свойств. Что касается несимметричного соединения **243**, которое содержит карбазол и цианопиримидин, вроде как донорно-акцепторная структура, мы для него записали спектры флуоресценции, фосфоресценции, но заметили, что они изменяются со временем и, не имея уверенности в том, что это соответствует именно соединению, а не продуктам его разложения каким-то или агрегатам, которые светятся вместе, не стали также включать данные материалы в диссертацию.

Все, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Юрий Николаевич удовлетворены?

Официальный оппонент - д.х.н. Лупоносков Юрий Николаевич:

Да, полностью.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Тогда приходим к выступлению второго оппонента, это кандидат химических наук Семенов Николай Андреевич, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений нашего института.

Официальный оппонент - к.х.н. Семенов Николай Андреевич:

Добрый день, уважаемые коллеги! Я постараюсь не повторяться, чтобы не затягивать наше заседание.

Итак, нам представлена достаточно большая мультидисциплинарная работа. Мультидисциплинарность – это сейчас тренд, и я думаю, что это хорошо для этой работы, поскольку работа не только чисто фундаментальная, но имеет некоторое отношение к приложениям. Работа, конечно, обладает очевидной актуальностью. Мы все прекрасно понимаем, что приложение к науке о материалах – это магистральное направление развития современной химии. Поэтому я думаю, актуальность более обсуждать большого смысла нет.

Значит, в работе есть достаточное количество новизны. В первую очередь, конечно, большое количество новых соединений и новые методики, новые

синтетические подходы к их получению, но и в дизайне тоже есть некоторый элемент новизны. Дело в том, что Константин Сергеевич выбирает своим объектом спироциклические соединения для достижения желаемого эффекта TADF. Само применение спироциклов не есть новая идея Константина Сергеевича, она была предложена в работах Чихайа Адачи, в пионерских работах. Но, насколько я мог понять, увеличение цепи сопряжения в таких объектах в ранних работах в основном происходило, скажем так, в двух ортогональных осях относительно спироцентра, а в данной работе мы могли наблюдать, что всё удлинение происходит вдоль одной оси, а это, в свою очередь, должно приводить к лучшей упаковке таких молекул в кристалле и, соответственно, лучшему перекрыванию орбиталей соседних молекул, к улучшению транспорт заряда и так далее. То есть некоторые новые дизайнерские идеи в работе тоже присутствуют. Константин Сергеевич это никак не отмечал, а мне кажется, это важно.

Значит, по поводу разделов. Уважаемый коллега из Москвы уже многое сказал. Литобзор, я считаю, достаточно хорошо написан. Он содержит не только химическую часть, собственно, интересующую нас, химиков, но и значительную физическую часть, то есть вводится понятие термически активируемой задержанной флуоресценции, объясняется физическая природа, и, что важно, приводится типичная методология описания этого явления в различных соединениях. То есть литобзор даёт хорошее введение в проблематику, и достаточно хорошо обосновывает выбор объекта. Кроме того, очень приятно, что в конце литобзора действительно приводится небольшое краткое заключение. Очень часто этот момент в диссертациях опускают и литобзоры сводят просто к банальному фактологическому перечислению литературных данных. В данном случае всё-таки есть некоторый элемент осмысления и обобщения.

Значит, по поводу, собственно результатов. Как уже было сказано во второй главе четыре подраздела. Первый подраздел, первые два, точнее, подраздела касаются описания методов синтеза спироциклических соединений. Используются 2 подхода в работе. Константин Сергеевич столкнулся с некоторыми сложностями, но достаточно успешно их обошёл. Мы могли наблюдать на слайдах, как это было сделано. Что бросается в глаза – большой объем экспериментальной работы. Константин Сергеевич действительно провёл большую, титаническую работу, подбор условий. Мы могли на слайдах наблюдать таблицы по оптимизации химических процессов на 20 строк – и такое через всю работу. Здесь я могу только аплодировать Константину Сергеевичу за такое трудолюбие и усердие в работе. В этой работе поставленные задачи были

достигнуты. Что ещё приятно, Константин Сергеевич достаточно честно и внятно описывает достоинства и недостатки разработанных синтетических методов. То есть, последователи, которые захотят применять эти методы, смогут понять ограничения предложенных методов.

Третий подраздел, касается предложенных, как Константин Сергеевич говорит, моделей для описания эффекта спиросопряжения, или я бы сказал методики или методологии. Во-первых, не очень понятно, зачем она нужна. То есть очевидно, мы хотим узнать, перекрываются наши π -подсистемы в молекуле или нет. Но первый вопрос возникает: «А недостаточно ли для этого чисто расчётных данных?» Я, как химик-экспериментатор, действительно, поддерживаю идею о том, что расчёт — это хорошо, но всё-таки эксперимент — это эксперимент, эксперимент в первую очередь. Но предложенная идея, как было понятно из дискуссии, из вопросов, вызывает достаточно много вопросов. Как мне кажется, эту модель стоило валидировать на каком-то объекте уже известном из литературы. Тем более, как было сказано, для этого эффекта спиросопряжения можно применять ещё и другие физические методы (фотоэлектронную спектроскопию), то есть стоило взять какую-то реперную точку и на ней вообще проверить — метод работает или нет, поскольку, как мы слышали из вопросов, здесь могут быть, могут играть свою роль другие факторы, эффект сольватации и так далее. То есть, вот, результат, который получен, модель действительно предложена, но она не валидирована, а эффект, который получен, очень слабый. То есть, могу принять, допустим, с некоторыми оговорками. Действительно, идея, предложенная на каких-то объектах, реализована.

Четвертый подраздел посвящён синтезу и изучению свойств несимметричных соединений. Здесь, с точки зрения синтеза, возникло гораздо больше проблем у Константина Сергеевича. Причём в докладе не всё было озвучено, в диссертации больше материалов представлено. В частности, есть попытка получения несимметричных молекул путём последовательных реакций [4+2]-циклоприсоединения/окисления, там совсем у Константина Сергеевича не очень хорошо получается, пара соединений там получена, выходы очень низкие. Метод представляется не очень перспективным, поэтому его и не привели. Остальные методы тоже оказываются довольно сложно реализуемыми, но тем не менее определённые примеры были представлены. На этих же примерах, которые все-так и удалось получить, и проводится поиск эффекта TADF.

Вот, четвертая, последняя часть, поиск эффекта TADF, вызывает тоже некоторые вопросы. То есть так получается, что химия представлена достаточно хорошо, подробно, внятно, всё понятно. С физической частью остаются некоторые вопросы. В первую очередь, уже было сказано, не приводятся коэффициенты экстинкции, не приводятся квантовые выходы практически ни для одного соединения, хотя это первое, что хочется вообще видеть чисто формально. Далее делаются некоторые выводы. В общем выводы не противоречат полученным данным, сомнений сильно не вызывают, но вот сам эффект TADF... Скажем так, в лит. обзоре, как я уже указал, приведена методология поиска и характеристики эффекта TADF, и там приводятся несколько критериев. В работе Константина Сергеевича, собственно, вот в последней части, эти критерии пытаются искать, их обнаруживают, но не все. То есть получается, что, по-хорошему, можно сказать, что полученные соединения обладают некоторыми характеристиками, типичными для TADF-материалов, но для однозначного доказательства TADF-эффекта необходимо все-таки больше исследований. Очевидно, там гораздо более сложные физические методы, которые, вероятно, не находятся в доступе у соискателя. Всё-таки строго, там нужно было бы проводить дополнительные исследования. Но как мы понимаем, вот это физическая часть, она важна, она необходима для полноты картины, но в первую очередь мы обсуждаем химию. И эта часть важная, необходимая, но все-таки вспомогательная. Поэтому я считаю, что здесь можно оставить некоторую недосказанность, потенциал для дальнейшего развития и дальнейшей работы. Здесь мы получили те данные, которые мы получили, то есть действительно характерные параметры для эффекта TADF есть, ну, наверное, можно заключить, что там эффект TADF возможен.

Значит, экспериментальная часть написана достаточно хорошо. Все методики проведены достаточно подробно, их можно воспроизвести. С этой точки зрения вопросов не возникает. В экспериментальной части приводится довольно много методик синтезов известных соединений со ссылками, но все-таки полноценных методик. Не знаю, насколько это было необходимо. Мне кажется, это несколько избыточно, но хуже опять же не делает. Почему бы и нет?

В итоге, Константин Сергеевич уделяет достаточно много внимания установлению строения полученных соединений. Здесь у меня с точки зрения достоверности, никаких вопросов не возникает. И в целом выводы в достаточной степени обоснованы, как мне кажется. Результаты работы опубликованы в 2 статьях. Большая часть работы опубликована, так что здесь все хорошо. Было представлено 12

докладов, то есть работа прошла достаточную апробацию. То есть в целом моё ощущение от работы положительное, за исключением некоторых замечаний, которые я сейчас озвучу.

- 1) Что мне не нравится, так это не для всех соединений приводится полная характеристика. Особенно это касается чистоты получаемых продуктов. Все-таки мы химики и мы постоянно сейчас сталкиваемся, что синтезирована серия соединений, а часть не охарактеризована с точки зрения чистоты (нет данных элементного анализа). То есть порядка 30 соединений не охарактеризованы данными элементного анализа. Данных хроматографического анализа тоже не приводится, никак не обсуждается. То есть получается, что мы можем сказать, что да, вещество получается, оно синтезировано, оно выделено, но чистота только по спектрам ЯМР, что очевидно недостаточно для полной характеристики чистоты. Тем более, что коль скоро мы говорим про изучение каких-то свойств оптофизических, малые примеси могут оказывать значимое влияние на фотофизические свойства. Если мы не говорим о чистоте, то тут возникает сразу вопрос светит там наше вещество или это примесь? То есть это было в работе сделано не всегда, скажем так, вот причём это касается последней части, которая как раз осталась не опубликована. Видимо, конец работы. Так вот получилось, что не сделано.
- 2) Далее, в своей работе автор опирается на данные ГХ-МС для анализа состава реакционных смесей. В принципе, это нормально для качественного определения состава реакционных смесей, но, если мы говорим про количественный анализ, то метод ГХ-МС недостаточно точен, если мы не определяем коэффициенты чувствительности масс-детектора к каждому конкретному соединению, что мы, конечно, никогда это и не делаем. То есть в работе приводятся конкретные цифры процентов по данным ГХ-МС. И скажем так, если мы хотим сказать, что у нас присутствуют побочные продукты, примеси, ещё что-то, да, это годится. Если мы говорим о цифрах, то это не вполне корректно, это может ввести в некоторое заблуждение, потому что реальный состав реакционной смеси может отличаться. В части работы используется ^1H ЯМР спектроскопия – хорошо, принимается; в части ГХ-МС, я с этим не

вполне согласен. То есть состав реакционных смесей характеризуван качественно и количественно, но здесь с некоторой натяжкой.

- 3) Я уже сказал о том, что предложена модель для экспериментальной оценки эффекта сопряжения. Она имеет право на существование, согласен, но всё-таки хотелось бы протестировать её на каких-то объектах, которые ранее были уже другими методами охарактеризованы.
- 4) Опять же уже говорилось и в вопросах, и уважаемым коллегой из Москвы, в работе приводится минимальное обсуждение спектральных характеристик полученных соединений. Используется *bare minimum*, минимальное количество, необходимое для обсуждений, но коэффициенты экстинкции, спектры эмиссии также не приведены, хотелось бы их, конечно, видеть.

Таким образом, в заключении, я хочу сказать, что в целом моё впечатление положительное от работы. Указанные замечания не подвергают сомнению достоверность результатов и сделанных выводов, актуальность и новизну исследования. Диссертация представляет собой законченную целостную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи о синтезе и исследовании фотофизических свойств спироциклических соединений, имеющую значение для развития органической химии и науки о материалах. Работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериями, изложенным в соответствующем постановлении, а автор работы Иванов Константин Сергеевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Николай Андреевич. Константин Сергеевич, ответьте, пожалуйста, на вопросы и замечания.

Иванов Константин Сергеевич:

В плане исчерпывающей характеристики соединений. Хочу отметить, что Николай Андреевич говорит, что, характеристика неполна, если там нет элементного анализа. Изначально, когда мы характеризовали эти соединения, мы руководствовались рекомендациями ACS к чистоте и характеристике соединений, и там элементный анализ не является строго необходимым методом анализа и может

быть заменён, например, масс-спектром высокого разрешения. Однако после обсуждения с Николаем Андреевичем и коллегами мы провели некоторую ревизию наших представлений о том, как должно характеризоваться соединение, и теперь в дальнейшей работе будем всегда его использовать.

Что же касается физических измерений и минорных примесей, которые могут повлиять на свойства. Да, действительно, это так, однако все соединения перед оптической характеристикой дополнительно очищались методом препаративной тонкослойной хроматографии, что позволяло отделять все малые примеси и эффективно получать очень чистые образцы. Плюс метод элементного анализа имеет достаточно большую погрешность и не может являться критерием пригодности или непригодности образца для оптических измерений. Более того, там был ещё фрагмент про масштабирование. Почему не было проведено масштабирование? Масштабирование было проведено для тех соединений, на которых было важно показать то, что их можно получать в больших количествах, поскольку они являются стартовыми соединениями. Для некоторых донорно-акцепторных несимметричных структур масштабирования, действительно, не было произведено. Они получены на очень небольших загрузках, потому что их удобно, опять же, выделять и очищать методом препаративной тонкослойной хроматографии. Но этих количеств еще достаточно для характеристики и оптических исследований. Ну и поэтому масштабирование произведено не было.

Дальше, касательно газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Во-первых, в работе везде, где используется метод газовой хроматографии, используются таблицы, в которых оптимизировались условия. Все таблицы снабжены подписью, что указанные в них проценты – это не истинное содержание компонентов смеси, а их относительное, что ли, содержание. За единицу принято все количество, вся интегральная интенсивность всех сигналов в хроматограмме. Поэтому нигде читатели не вводятся в заблуждение о том, что это истинные проценты. С другой стороны, когда анализировались данные из этих таблиц ни в одном из случаев не использовалось абсолютное значение, которое написано в этих таблицах, а анализировалось их относительное соотношение: «больше – меньше», «лучше – хуже», формата: «Является ли такое изменение стартовых условий более предпочтительным в данных условиях реакции?» То есть работали здесь мы исключительно в одном приближении, в приближении линейности отклика газового хроматографа от содержания вещества в используемом диапазоне концентраций. И это, мне кажется, достаточно здоровое

допущение, которое не требует каких-либо дополнительных, кроме уже оговоренных, комментариев.

Предложенная модель, которая требует сравнения с какими-то литературными данными. Во-первых, литературных данных по спироби[индан]дионам, которые мы исследовали, нет, а поэтому проверить её и сравнить с чем-то мы не можем. Для схожих соединений – спиробифлуорена и спироби[индан]тетраона – литературные данные есть. Они представлены в указанных двух работах. Вероятно, в диссертацию стоило бы дополнительно включить раздел обсуждений и сравнения с литературными данными. С этим соглашусь.

По поводу спектральных характеристик. Николай Андреевич сказал, что необходимый минимум приведён. Тоже хотелось бы мне со своей стороны сказать, что работа посвящена всё-таки больше органической химии, синтетической органической химии, поэтому необходимый минимум приводим, а детальное обсуждение оставляем для больших специалистов в области физической химии и оптических измерений. Касательно коэффициентов экстинкции, квантовых выходов я уже отвечал в рамках вопроса Юрия Николаевича, что они есть, но данные предварительные, и мы не стали их публиковать, включать в диссертацию.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо. Николай Андреевич, удовлетворены?

Официальный оппонент - к.х.н. Семенов Николай Андреевич:

Да, я чуть-чуть добавлю. Я действительно забыл сказать. Я написал это в тексте отзыва, но не сказал. В некоторых случаях возникает ощущение, что элементный анализ не был сделан просто потому, что вещества было очень мало. Действительно, это вызывает уважение как химика синтетика к химику синтетику, что часть синтезов делается на очень маленькой шкале. То есть, Константин Сергеевич работает буквально с считанными миллиграммами вещества. Ну и понятно, что на элементный анализ, который всё-таки расходует наш образец, вероятно, вещества не хватило, и, собственно, поэтому у меня возник вопрос, почему нельзя было сделать масштабирование, наработать хотя бы 10-20 миллиграмм вещества, чтобы уже сделать элементный анализ. То есть здесь, соответственно, это и в пользу Константина Сергеевича говорит о том, что он качественный синтетик, может работать на очень малых количествах, но и некоторые недостатки в том, что всё-таки некоторое масштабирование тоже хотелось бы видеть.

В остальном я удовлетворен, спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, спасибо. Так, видимо подошло время дискуссии, кто бы хотел высказаться?

Член диссертационного совета – д.х.н. Бардин Вадим Викторович:

Диссертация идет по специальности «органическая химия», и, действительно, органическая часть очень хорошо представлена, сделана квалифицированно. И вот как у химика, который с синтезами имеет дело, вызывает удивление, как авторам удалось записывать ЯМР спектры таких малорастворимых соединений, да и которых, к тому же, ещё и наработать надо было не так просто и вычистить. Мне было приятно слушать, как диссертант отвечал на вопросы после своего доклада. Это было сделано так легко и квалифицировано, что восхищает, вызывает просто восхищение. То есть автор, диссертант очень хорошо владел и вопросами органического синтеза, и к тому же очень хорошо ответил на тщательно подготовленный вопрос по физической химии, который задавал Вячеслав Евдокимович. Он этого предвидеть не мог, в отличие от тех вопросов, которые ему задавали оппоненты. То, как в этой работе сочетается чисто органический синтез и элементы физической химии тоже вызывает, то есть построение этой работы тоже вызывает удовлетворение. Так, чтобы сделать вот такую работу в рамках кандидатской диссертации. Ну, что касается замечаний, которые, значит, были сделаны как в ходе выступления, так и на стадии задавания вопросов. Кто-нибудь когда-нибудь видел работу без греха? Никто. Наверно, таких не бывает. Безусловно, это очень хорошая работа, представленная на звание кандидата химических наук, из тех, которые мы получали на наш совет. Я думаю, что голосовать надо «за». Я это буду делать и призываю всех остальных членов учёного совета.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо, Вадим Викторович. Кто-нибудь еще хочет, что-нибудь сказать?

Вот, наверное, все понятно. С точки зрения физической химии, безусловно, к работе есть вопросы, есть куда идти дальше. С точки зрения органической химии проделан большой объём экспериментальной работы, разработаны новые методики. Вызывают уважение публикация двух статей в Journal of Organic Chemistry. На мой взгляд, тут особых вопросов с точки зрения органической химии нет.

Теперь вам заключительное слово.

Иванов Константин Сергеевич:

Дождался заключительного слова!

Спасибо большое всем присутствующим. Я бы прежде всего хотел поблагодарить всю свою лабораторию, которая присутствует здесь сегодня, её теперешний состав и всех, кто в ней был, когда-то и будет ещё в будущем. Именно благодаря вам, людям, с которыми я провожу почти большую часть своего времени, поскольку на работе проводим очень много времени, наша лаборатория и наша наука, которую мы делаем, именно такая, какая она есть, поэтому всем вам большое спасибо.

Также отдельно я бы хотел поблагодарить Юрия Николаевича Лупоносова и Николая Андреевича Семенова за оппонирование и за очень ценные комментарии по диссертации. Я их обязательно учту в своей дальнейшей работе, это очень ценно для меня.

Отдельно, опять же, я хочу поблагодарить Мельникову-Беккер Кристину Сергеевну, моего самого первого научного руководителя, с которым началось мое знакомство с органической химией в Институте органической химии, с кем мы сделали курсовую работу. Я очень многому у неё научился во время синтезов, которые мы проводили вместе.

Также я хотел бы поблагодарить своего научного руководителя Мостовича Евгения Алексеевича, с которым мы провели очень много незабываемых часов в лаборатории, а также за навыки, опыт и знания, которые он передал мне и всему нашему коллективу.

Также персональные благодарности я бы хотел передать Ельцову Илье Владимировичу за то, что помогал записывать спектры ЯМР, и за то, что научил работать на ЯМР спектрометре; Нефёдову Андрею Алексеевичу за то, что обучил работать на газовом хроматографе, что позволило сократить затраты по времени очень, очень сильно в нашей работе. Также нашим сотрудникам Демьяненко Алене и Таракановской Дарье за регистрацию циклической вольтамперометрии и выполнение квантовохимических расчётов. Сотруднику Института органической химии Сониной Алине Александровне и Заргаровой Лейле Вакиловне – за проведение рентгеноструктурного анализа. Алексею Васильевичу Ткачёву и Алексею Юрьевичу Воробьеву – за удивительные, увлекательные учебные курсы и за те советы, которые они давали, когда я обращался к ним в сложные синтетические моменты. Также всем сотрудникам Кафедры органической химии Факультета естественных наук – за их отзывчивость, доброту и помощь в любых ситуациях.

Отдельно я хочу сказать большое спасибо Шестаковой Дарье, Лубову Дмитрию, Самбурскому Денису и Сколяповой Александре – за всестороннюю поддержку, советы и дружеское участие. И, конечно, хотелось бы поблагодарить своих маму, папу, брата, жену, и всех родственников, далёких и близких, за то, что они поддерживали и помогали в самые сложные времена.

И большое спасибо всем вам, присутствующим здесь, благодаря вам мы знаем Академгородок таким, каким мы его очень любим.

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Спасибо.

Теперь переходим к голосованию. Предлагается следующий состав счётной комиссии. Харитонов Юрий Викторович, Ткачёв Алексей Васильевич, Шундрин Леонид Анатольевич. Кто «за»? Против? Воздержались? Принято единогласно, прошу.

Так, внимание, комиссия готова огласить результаты.

Член диссертационного совета – д.х.н., Харитонов Юрий Викторович:

Согласно данным, написанным синими чернилами, присутствовал 21 человек с правом голоса, по профилю 13 человек. Роздано бюллетеней 20, осталось не роздано 6. Проголосовало 20, из проголосовавших все «за».

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович:

Так, утверждаем протокол счётной комиссии? Против? Воздержались? Единогласно!

Поздравляю! Теперь можно хлопать.

Председатель диссертационного совета
д.х.н., профессор РАН

Учёный секретарь диссертационного совета
д.х.н.



Волчо К.П.

Лузина О.А.