

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научно-

исследовательской деятельности НГУ

д.ф.-м.н.,

Д. В. Чуркин

1 февраля 2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ)

Диссертация Иванова Константина Сергеевича «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства» выполнена в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий Факультета естественных наук НГУ (ЛабНХТ ФЕН НГУ).

В период подготовки диссертации соискатель Иванов К.С. работал в НГУ в Лаборатории органической оптоэлектроники ФЕН в должности инженера-исследователя с декабря 2020 г. по октябрь 2021 г.; позже в Лаборатории низкоуглеродных химических технологий ФЕН в должности младшего научного сотрудника с октября 2021 г. по настоящее время.

В июне 2020 года Иванов К.С. с отличием окончил Новосибирский государственный университет, Факультет естественных наук по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (кафедра органической химии); с сентября 2020 года по настоящее время обучается в аспирантуре НГУ (приказ о зачислении 3354-2 от 21.08.2020 г.).

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

Тема диссертационной работы утверждена на заседании Учёного совета НГУ (протокол №4 (326) от 20.09.2023 г.).

Научный руководитель – к.х.н. Мостович Евгений Алексеевич, заведующий Лабораторией низкоуглеродных химических технологий ФЕН НГУ.

Отзыв первого рецензента к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) Мельниковой-Беккер Кристины Сергеевны на диссертационную работу – положительный.

Отзыв второго рецензента к.х.н., заведующего Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН) Семенова Николая Андреевича – положительный.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Иванова К.С. посвящена разработке подходов к получению аннелированных производных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов, являющихся потенциальными высокоэффективными TADF-эмиттерами. Разработаны методы синтеза указанных спироциклов посредством двойного внутримолекулярного ацилирования производных малоновой кислоты, а также в рамках тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации. Методами ЦВА и УФ-Вид спектроскопии исследован эффект спиросопряжения в производных 2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона. Показано, что получение несимметричных спироциклических производных возможно через кросс-сочетание Сузуки двух различных арилбороновых эфиров или при конденсации симметричного спироцикла с малононитрилом. С помощью этих методов получены донорно-акцепторные спироциклические соединения, обладающие термически активируемой задержанной флуоресценцией и демонстрирующие внутримолекулярный перенос энергии.

Актуальность темы

Органические светоизлучающие полупроводниковые материалы являются ключевыми материалами высокотехнологической индустрии электроники 21 века. Они нашли широкое применение в создании органических светодиодов для тонких, легких и гибких дисплеев мобильных устройств, телевизионных экранов и систем освещения, транзисторов и сенсоров. Тем не менее, известные органические материалы обладают рядом недостатков, ограничивающих их повсеместное использование. К ним можно отнести высокую реакционную способность органических полупроводниковых молекул по отношению к кислороду воздуха и воде, а также низкую эффективность люминесценции. Решением данных проблем может стать использование спироциклической архитектуры при построении эмиттеров. Спиросопряжение предоставляет уникальную возможность тонкой настройки оптоэлектронных и морфологических свойств материала. Так, степень взаимодействия взаимно

ортогональных π -подсистем, расположенных по разные стороны от спироцентра в спиро[4.4]нонане, может варьироваться путем изменения заместителей при четвертичном атоме углерода на гетероатомы – O, S, N, – карбонильные группы, ароматические системы. Помимо этого, наличие структурно жёсткого и пространственно объёмного спироциклического фрагмента в молекуле приводит к улучшению физических параметров материала, таких как подвижность зарядов и морфологическая стабильность, а также снижает влияние агрегационных эффектов. Интересно и то, что поскольку производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона хиральны, энантиомерно чистые эмиттеры на их основе могут обладать круговой поляризацией люминесценции, что открывает перспективы их использования в качестве активных сред для органических лазеров и биологического зондирования. 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.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

Найден *новый* эффективный метод синтеза аннелированных спиро[4.4]нонан-1,6-дионов из 2,2'-ди(арилметил)малоновых кислот с использованием реакции двойного внутримолекулярного ацилирования в безводном хлористом метиле в присутствии пентоксида фосфора. Установлено, что в рамках данного метода возможно получение производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона, содержащих аннелированные гетероциклические, углеводородные и галогензамещённые ароматические системы. Показано, что полученные спироциклы устойчивы в условиях реакций Стилле и Сузуки и могут быть модифицированы различными π -системами.

Впервые предложен метод конструирования симметричных и несимметричных спироциклических молекул посредством тандемной реакции [4+2]-циклоприсоединения/ароматизации, где в качестве π 2-компоненты используется спиро[4.4]нонан-2,7-диен-1,6-дион, а в качестве π 4-компонент 1,3-дифенилбензо[с]фуран, производные 2,5-дифенилциклопентадиенона или замещённый *орто*-хинодиметан, генерируемый при обработке $\alpha\alpha'\alpha'$ -тетрабром-*о*-ксилола иодидом натрия. Обнаружено, что использование кислоты Льюиса в реакции с 1,3-дифенилбензо[с]фураном критически необходимо для успешного протекания процесса деоксигенирования аддукта Дильса-Альдера. Показано, что в реакции с производными 2,5-дифенилциклопентадиенона не требуется присутствие внешнего окислителя, поскольку им выступает избыток диена.

На примере линейки спироциклических фенилен/тиофениленовых олигомеров с

увеличивающимся размером π -системы, а также ряда их не спироциклических аналогов с использованием методов циклической вольтамперометрии и УФ-Вид спектроскопии *впервые* показано, что для производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона характерно слабое спиро сопряжение π -подсистем на уровне 20 мэВ.

С использованием методов стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопий *впервые* показано, что некоторые несимметричные производные, полученные посредством Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания 6,6'-дибром-2,2'-спироби[индан]-1,1'-диона с двумя различными арилбороновыми кислотами в условиях реакции Сузуки или путём конденсации Кнёвенагеля ряда симметричных производных спиро[4.4]нонан-1,6-диона с малонитрилом, проявляют термически активируемую задержанную флуоресценцию или демонстрируют эффективный внутримолекулярный перенос энергии с электроноизбыточного фрагмента молекулы через спироатом на электронодефицитный фрагмент.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы использовались современные методы тонкого органического синтеза, такие как: реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов; реакции [4+2]-циклоприсоединения; синтез активных металлорганических соединений, а также приёмы работы в безводных условиях, инертной атмосфере и при низких температурах. Выделение и очистка соединений осуществлялись методами экстракции, осаждения, колоночной и препаративной тонкослойной хроматографии, кристаллизации, вакуумной перегонки. В работе использовались физико-химические методы установления структуры и чистоты химических соединений: ЯМР, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ, рентгеноструктурный анализ. Оптоэлектронные свойства синтезированных соединений исследовались методами циклической вольтамперометрии, УФ-Вид спектроскопии, а также методами стационарной и времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии при комнатной температуре и 77 К.

Степень достоверности. Высокая достоверность полученных результатов обеспечена тщательностью проведения экспериментальной работы и применением современных физико-химических методов анализа структур. Строение всех впервые синтезированных соединений доказано методами ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии, а также масс-спектропии высокого разрешения. Для 12 соединений удалось вырастить монокристаллы и исследовать их методом рентгеноструктурного анализа; полученные структурные данные размещены в Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). Часть соединений дополнительно охарактеризована методами ИК-спектроскопии, УФ-Вид и флуоресцентной спектроскопий, а также методом элементного анализа. Достоверность

результатов подтверждается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа соответствует специальности 1.4.3 Органическая химия.

Полнота опубликования результатов. 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.

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Konstantin S. Ivanov, Tim Riesebeck, Alexandrina D. Skolyapova, Irina V. Liakisheva, Maxim S. Kazantsev, Alina A. Sonina, Roman Yu. Peshkov, Evgeny A. Mostovich. P_2O_5 -Promoted Cyclization of Di[aryl(hetaryl)methyl] Malonic Acids as a Pathway to Fused Spiro[4.4]nonane-1,6-Diones // J. Org. Chem. – 2022. – V.87. – N.5. – P. 2456–2469.
2. Konstantin S. Ivanov, Denis E. Samburskiy, Leila V. Zargarova, Vladislav Yu. Komarov, Evgeny A. Mostovich. Construction of Annulated Spiro[4.4]-nonane-diones via the Tandem [4+2]-Cycloaddition-Aromatization Reaction // J. Org. Chem. – 2023. – V.88. – N.15. – P. 11003–11009.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. K.S. Ivanov, T. Riesebeck, A.D. Skolyapova, I.V. Liakisheva, M.S. Kazantsev, R.Yu. Peshkov, K.M. Shepovalov, E.A. Mostovich. Spiroconjugation Effect on Optoelectronic Properties of Spirobi[indene]-1,1'(3*H*,3'*H*)-diones with Extended Conjugation. 7th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow, Russia, 13-16 September 2021. – p. 35.
2. D.E. Samburskiy, K.S. Ivanov, R.Yu. Peshkov, E.A. Mostovich. Carbazole-Decorated Spiroconjugated Pure Organic Phosphorescent Materials Based on 2,2'-Spirobi[indene] and 5,5'-Spirobi[cyclopenta[*b*]thiophene] Linkers. 7th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow, Russia, 13-16 September 2021. – p. 78.
3. K.S. Ivanov, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Linear Spirocyclic Conjugated Systems as New Materials for Optoelectronics. 5th International Fall School on Organic Electronics: Book of Abstracts. – Moscow region, Russia, 15-20 September 2019. – p. 78.
4. К.С. Иванов, Д.Е. Самбурский, Е.А. Мостович. Спиросопряжённые производные спиро[4.4]нонан-1,6-диона: синтез, химическая модификация и оптоэлектронные свойства. Всероссийская научная конференция «Марковниковские чтения: органическая химия от Марковникова до наших дней», школа-конференция молодых учёных «Органическая химия: традиции и современность»: Сборник тезисов. –

Лео, Сочи, Россия, 16-21 сентября 2022 года. – с. 55.

5. K.S. Ivanov, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Linear spirocyclic conjugated systems as new materials for optoelectronics. 9th International Workshop on Organic Electronics ORGEL-2019: Book of Abstracts. – Novosibirsk, Russia, 23-29 September 2019. – p. 67.

6. К. С. Иванов. Синтез и исследование оптоэлектронных свойств 6,6'-бис(5-октилтиофен-2-ил)-2,2'-спироби[индан]-1,1'(3*H*,3'*H*)-динона. XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»: Сборник тезисов. – Москва, Россия, 10-27 ноября 2020 года. – с. 783.

7. K.S. Ivanov, A.D. Skolyapova, E.A. Mostovich. Synthesis of 2,2'-spirobi[indene] and 5,5'-spirobi[cyclopenta[*b*]thiophene] and their modification via Stille reactions. XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019": Book of Abstracts. – Saint-Petersburg, Russia, 9-13 September 2019. – p. 269.

8. К.С. Иванов. Подходы к синтезу линейных спироциклических сопряженных систем на основе 2,2'-спироби[индена] и 5,5'-спироби[циклопента[*b*]тиофена]. Материалы 57-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 14-19 апреля 2019 года. – с. 46-47.

9. К.С. Иванов. Линейные спироциклические сопряженные системы на основе 2,2'-спироби[инданов], 5,5'-спироби[циклопента[*b*]тиофенов]: подходы к синтезу, химическая модификация и оптоэлектронные свойства. Материалы 58-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 10-13 апреля 2020 года. – с. 88.

10. Д. Е. Самбурский, К. С. Иванов. Фосфоресцентные материалы на основе карбазолсодержащего спироби[индан]динона. Материалы 59-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 12-23 апреля 2021 года. – с. 101.

11. Д. Е. Самбурский, К. С. Иванов. Изучение оптоэлектронных свойств карбазолсодержащих спироби[индан]дионов. Материалы 60-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 10-20 апреля 2022 года. – с. 135.

12. Д. Е. Самбурский, К. С. Иванов. Синтез несимметричных производных спиро[4.4]нона-2,7-диен-1,6-динона и исследование их оптоэлектронных свойств. Материалы 61-ой Международной научной студенческой конференции, химия. – Новосибирск, Россия, 17-26 апреля 2023 года. – с. 94.

Вклад соискателя в публикации. 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. Соискатель представлял доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях. Опубликованные результаты достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Во время выполнения диссертационной работы Иванов К.С. проявил себя как самостоятельный и квалифицированный исследователь, являясь исполнителем грантов РФФИ (№ 19-13-00327, 19-74-20069), а также участвуя в работах, поддержанных Министерством науки и высшего образования России (FSUS-2020-0036, далее FSUS-2021-0014). Иванов К.С. является обладателем стипендии им. Н.Н. Ворожцова «за достигнутые успехи в изучении органической химии», учреждённой НИОХ СО РАН.

Иванов К.С. руководит выполнением исследований студентами ФЕН НГУ Самбурским Денисом Евгеньевичем (в рамках бакалавриата – 2021-2023 гг., в рамках магистратуры – 2023-настоящий момент) и Кузьминым Юрием Владиславовичем (в рамках бакалавриата – 2022-настоящий момент), а также проводит семинары на кафедре органической химии ФЕН НГУ по спецкурсу «Физические методы установления структуры органических соединений».

Диссертационная работа «Аннелированные спиро[4.4]нонан-1,6-дионы: подходы к синтезу, функционализация и оптоэлектронные свойства» Иванова Константина Сергеевича рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Заключение принято на заседании кафедры органической химии ФЕН НГУ.
Присутствовало на заседании 13 чел. из 21 чел. (кворум), в том числе 11 кандидатов наук и 1 доктор наук. Результаты голосования: «за» - 13, «против» - нет, «воздержалось» - нет, протокол № 24-1 от 26.01.2024 г.

Председатель заседания,
д.х.н., профессор, зав. кафедрой
органической химии ФЕН НГУ

Секретарь заседания,
к.х.н.

26.01.2024

Резников В.А.

Халфина И.А.