

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Слободинюк Дарьи Геннадьевны «НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ: СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Слободинюк Д.Г. посвящена одному из перспективных направлений химии гетероциклических соединений – создание новых материалов для органической электроники. Диссертанткой выбраны для исследования сопряженные структуры с электронодонорными (тиофен, пиррол) или электроноакцепторными (проп-2-ен-1-он, пиримидин, 1,2,4-оксадиазол) фрагментами. Разработка эффективных подходов к синтезу таких систем, исследование зависимости фотофизических свойств от их строения и использования синтезированных соединений в качестве материалов для органической электроники безусловно актуальна.

В связи с этим перед диссертанткой была поставлена цель – молекулярный дизайн, синтез новых  $\pi$ -сопряженных 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов и карбазол- или трифениламиносодержащих малонитрилов и исследование взаимосвязи структуры соединения с его фотофизическими и электрохимическими свойствами, позволяющими оценить перспективность использования таких соединений в материалах для органической электроники. Как видно из представленных Слободинюк Д.Г. результатов, эта цель ею успешно достигнута:

- разработан подход к синтезу новых представителей 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов последовательными реакциями  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, содержащих терминальные электронодонорные фрагменты (карбазол, фенотиазин, диметиламино- или дифениламиногруппы), с сернокислым гуанидином и дальнейшим окислением промежуточных продуктов перекисью водорода.

- показано, что 4,6-дизамещенный 2-аминопиримидин **28** можно использовать в структуре излучающего слоя в качестве допанта к NPВ и получить органический светодиод, исследование электролюминесценции которого привело к важному результату: было выявлено ценнейшее глубокое синее свечение.

- с использованием реакции Клауссона-Кааса осуществлена функционализация 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов и получены 2-(1*H*-пиррол-1-ил)пиримидины, характеризующиеся высокими значениями молярного коэффициента поглощения и квантового выхода флуоресценции. Причем характер изменения данных параметров не зависит от длины цепи сопряжения и характера электронодонорных заместителей, а определяется природой центрального электроноакцепторного фрагмента.

- разработан синтез новых метилкетонов, содержащих один или два тиофеновых фрагмента в качестве  $\pi$ -спейсера, «достроенных» введением дициановинилового фрагмента, и получены соединения **44–49** - push-pull хромофоры D- $\pi$ -A-типа.

- перспективность соединений **44–49** как материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом подтверждена высокими значениями сдвига Стокса (130-160 нм), а также большим значением коэффициента молярного поглощения (~30000 л/моль·см). При этом важной характеристикой этих соединений является глубокий уровень НОМО (-5.3 – -5.5 эВ) - ниже порога окисления на воздухе, что обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе.

- осуществлен синтез новых несимметричных и симметричных 1,2,4-оксадиазолов с использованием О-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации. На основе квантово-химических расчетов значений энергии триплетного возбужденного состояния полученных соединений выявлены три наиболее перспективных **58**, **68** и **69** ( $E_T = 2.7-2.8$ ), что говорит о возможном применении их в качестве материалов для фосфоресцирующих органических светоизлучающих диодов.

Такой результат оказался возможным благодаря великолепному владению диссертанткой методами тонкого органического синтеза и инструментальными методами исследования оптических и электрохимических свойств соединений. Это позволило ей расширить возможности классических реакций и осуществить синтез соединений с заданной структурой, что подтверждает правильность выбранной стратегии молекулярного дизайна органических структур и открывает новые перспективы для дальнейшего развития этого направления в химии гетероциклов – новых объектов органической электроники.

Автореферат изложен компактно и четко по традиционной схеме, он хорошо структурирован, снабжен достаточным числом иллюстрирующего материала. В автореферате практически отсутствуют неудачные выражения и опечатки. Хотелось бы отметить более общие: 1) для однотипности изображения химических сокращений, лучше было бы группу  $C_2H_5$  обозначить Et; 2) на стр.19 номера двух соединений (**54-55**; **56-57**; **58-59**) необходимо писать через запятую (**54,55**; **56,57**; **58,59**), а не через тире.

Считаю, что, судя по автореферату, представленное к защите исследование по своему объему, актуальности, новизне, научной и прикладной значимости, а также по числу и качеству выпущенных диссертанткой публикаций полностью соответствует требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям (пунктам 9-14 действующей редакции «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а её автор **Слободинюк Дарья Геннадьевна** заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории азотсодержащих соединений ИОХ РАН,  
доктор химических наук  
по специальности 02.00.03 – органическая химия

профессор

Кравченко Ангелина Николаевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

тел. 8-499-135-88-17; e-mail: kani@server.ioc.ac.ru

11 января 2019 г.

Подпись руки в.н.с., д.х.н., проф. А.Н. Кравченко удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

кандидат химических наук

11.01.2019г.



Коршеева Ирина Константиновна