



« 16 » января 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук» на диссертационную работу Слободинюк Дарьи Геннадьевны «Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия

Создание и изучение свойств новых материалов является в настоящее время одним из приоритетных направлений исследования во многих лабораториях мира. При направленном синтезе и реализации соответствующей структуры могут быть получены новые материалы, свойства которых определяются электронным взаимодействием между компонентами системы. Эти исследования направлены на получение принципиально новых свойств органических материалов для их практического приложения во многих областях современной техники. Одним из новых развивающихся направлений исследования является органическая электроника, объединяющая возможности органической и физической химии. Идет активный поиск новых материалов, синтезируется и тестируется огромный массив разнообразных органических соединений в качестве потенциальных материалов для органических солнечных батарей, органических полевых транзисторов, светоизлучающих диодов, переключателей различного рода. Как правило, это гетероциклические полисопряженные соединения, содержащие электронодонорные или электроноакцепторные фрагмент или заместители. Различные сочетания таких фрагментов в одном соединении позволяют регулировать оптические, физико-химические и физические характеристики и свойства соединений.

Представленная к защите диссертационная работа Слободинюк Дарьи Геннадьевны посвящена этой **актуальной проблеме**: дизайну и синтезу новых функционально замещенных гетероциклических соединений, с определенным набором электронодонорных (тиофеновый, трифениламиноновый, карбазольный, фенотиазиновый) или электроноакцепторных (пиримидиновый, оксадиазольный, проп-2-ен-1-оновый, а также дициановиниленовый) фрагментов с целью получения новых материалов для органической электроники. Эти соединения - т.н. малые молекулы, обладают не только преимуществами полимеров (гибкость, технологичность), но могут иметь более высокую подвижность носителей заряда. Такие соединения более просты в синтезе, возможна их хорошая очистка, в процессе синтеза можно создать необходимый порядок чередования структурных фрагментов. В диссертационной работе Слободинюк Д. Г. проведено целенаправленное введение в структуру соединений определенных ароматических карбо- или гетероциклически фрагментов, или функциональных групп, которые позволили регулировать оптические или электрохимические свойства соединений, что, в свою очередь определяет эффективность работы устройства.

Для выполнения поставленной задачи Слободинюк Дарьей Геннадьевной выполнена большая и сложная синтетическая работа, разработаны методы синтеза новых гетероциклических соединений, получен большой массив новых соединений, проведены все необходимые физико-химические исследования.

Диссертационная работа Слободинюк Д.Г. изложена на 175 страницах, и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 227 ссылок и приложения.

Введение содержит убедительное обоснование актуальности темы, научной новизны, фундаментальной и практической значимости проведенного исследования, цели работы.

Глава 1. Литературный обзор посвящен анализу синтетических работ и исследованию фотофизических и электрохимических свойств большого ряда гетероциклических соединений. В первом разделе представлен синтез и исследование свойств соединений, содержащих трифениламинный фрагмент. Обсуждаются увеличение термической и морфологической стабильности соединений при введении данного фрагмента в структуру соединений, предотвращение концентрационного тушения флуоресценции, увеличение квантового выхода люминесценции, что необходимо при их использовании в качестве материалов для органической электроники. Во втором разделе обсуждаются фотофизические свойства соединений, содержащих карбазольный и фенотиазинный фрагменты, используемые в органических светоизлучающих диодах или сенсibilизированных красителем солнечных батареях. Подробно обсуждается синтез и фотофизические свойства соединений с 1,2,4-оксадиазольным фрагментом. Показано, что введение такого фрагмента в структуру соединений приводит к увеличению энергии триплетного возбужденного состояния, и может обеспечить эффективный перенос энергии в излучающем слое от хозяина к допанту, предотвратив обратную передачу энергии, что является необходимым условием для материалов в фосфоресцирующих светодиодах. Анализ литературы показал, что соединения с 1,2,4-оксадиазольным фрагментом пока мало изучены как материалы для органической электроники.

Как резюме, стоит отметить, что при написании обзора автором рассмотрено большое количество публикаций последних лет, автором представлен основательный обзор работ последнего времени, этот обзор полезно опубликовать в журнале «Успехи химии».

Глава 2. Обсуждение результатов выполненного исследования состоит из нескольких частей, и содержит необходимые для диссертации элементы **научной новизны и практической значимости**.

Научная новизна диссертационной работы Слободинюк Д. Г. заключается прежде всего в разработке новых удобных методов синтеза π -сопряженных гетероциклических структур, позволяющие формировать электронодонорные или электроноакцепторные фрагменты этих соединений непосредственно в ходе проведения реакции, к тому же, не требующие использования катализаторов на основе переходных металлов: проведено формирование пиррольного цикла; электроноакцепторного проп-2-ен-1-онового фрагмента; введен дополнительный тиофеновый фрагмент в цепь сопряжения в качестве π -спейсера; получены 1,2,4-оксадиазолы реакцией O-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующей циклодегидратацией, сформировано 2-аминопиримидиновое кольцо реакцией α,β -непредельных кетонов с сернокислым гуанидином с последующим окислением продукта реакции.

Большая часть диссертационной работы Слободинюк Дарьи Геннадьевны посвящена синтезу 4,6-триарилзамещенных пиримидинов, которые являются необходимым компонентом при создании органических светоизлучающих диодов синего излучения. Из соответствующих карбо- и гетероциклических альдегидов и метилкетонов она синтезировала большой ряд исходных 1,3-диарилзамещенных проп-2-ен-1-онов, содержащих электронодонорные карбазольный или фенотиазинный фрагменты, а также 4- N,N-диметиламинофенильный или 4-N,N-дифениламинофенильный заместители. В качестве π -спейсеров были использованы фенильные или тиофеновые кольца. Для изучения пленкообразующих свойств соединений необходимо было увеличить их

растворимость, для чего в 9-ое положение карбазольного цикла ввели алкильные цепочки, содержащие терминальные 4-метоксифенильные фрагменты.

Анализ свойств полученных соединений позволил установить, что характер изменения таких важных параметров как коэффициент молярного поглощения и квантовой выход люминесценции во многом определяется природой центрального электроноакцепторного фрагмента, а не длиной цепи сопряжения и характером электронодонорных заместителей. Результаты электрохимического исследования синтезированных соединений показали, что они характеризуются достаточно глубоким уровнем НОМО и небольшим значением ширины запрещенной зоны (менее 2 эВ).

Важным результатом является создание образца органического светодиода «гость-хозяин». Использование соединения 2-амино-4-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-6-[4-(диметиламино)фенил]пиримидина в излучающем слое в качестве допанта к N,N'-бис(нафталин-1-ил)-N,N'-бис(фенил)бензидину(NPB), нанесенному на подложку ИТО, покрытую слоем PEDOT:PSS, позволило создать органический светодиод с электролюминесценцией глубокого синего свечения

Второй частью работы диссертанта является раздел, посвященный получению и исследованию фотофизических и электрохимических свойств D-π-A систем, содержащих дицианоэтиленовый фрагмент.

Как известно, сопряженные системы, содержащие электронодонорный фрагмент (D), связанный с электроноакцепторной дицианоэтиленовой группой (A) служат материалами для органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом. При синтезе таких соединений, электронодонорный фрагмент, связанный с электроноакцепторной дицианоэтиленовой группой традиционно вводят через π-спейсер.

Слободинюк Д.Г. разработала и предложила новый, альтернативный метод введения тиофенового или битиенильного фрагмента в структуру соединения непосредственно в ходе реакции с целью получения соответствующих метилкетонов – исходных соединений для 2-(1-арилэтилиден)малонодинитрилов. Изучение оптических и электрохимических свойств синтезированных D-π-A соединений с дицианоэтиленовым фрагментом показало что для этих соединений наблюдаются высокие значения сдвигов Стокса (до $\Delta\lambda = 160$ нм). Это важно для материалов солнечных батарей, поскольку позволяет снизить нежелательное самопоглощение. Электрохимическим окислением соединений установлено, что такие структуры обладают достаточно глубокими уровнями НОМО, значения которых ниже порога окисления на воздухе что обеспечивает хорошую стабильность молекул на воздухе.

Очень важной и интересной частью диссертационной работы Слободинюк Д.Г. является создание биполярных гетероциклических систем, содержащих 1,2,4-оксадиазольный фрагмент. Такие соединения используются при создании фосфоресцирующих светоизлучающих диодов (PhOLEDs). Эти соединения должны обладать: высоким значением энергии триплетного возбуждения (ET) для передачи энергии фосфоресцирующему допantu ($ET > 2.8$ эВ для синих PhOLEDs и $ET = 2.2-2.8$ эВ для красных и зеленых PhOLEDs); для баланса заряда в излучающем слое они должны обладать одновременно дырочной и электронной проводимостью.

Реакцией O-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации диссертантом синтезированы новые несимметричные и симметричные 1,2,4-оксадиазолы, ряд из которых по результатам квантово-химических расчетов обладает высоким значением энергии триплетного возбужденного состояния (2.7-2.8 эВ) и может быть использован в качестве материалов для фосфоресцирующих органических светоизлучающих диодов

Полученные Слободинюк Д.Г. результаты имеют и несомненную **практическую значимость**. Проведенные ею исследования показали, что варьирование электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, или цепи сопряжения позволяет получить соединения с высоким значением квантового выхода люминесценции (40–70%) и большим коэффициентом молярного поглощения (20000-30000 л/моль·см). Эти соединения могут

служить допантами в электролюминесцентных устройствах, с излучением глубокого синего цвета. 3,5-дизамещенные 1,2,4-оксадиазолы с высоким (>2.6 эВ) значением энергии триплетного возбуждения могут быть использованы в фосфоресцирующих светоизлучающих диодах синего цвета. Карбазол- или трифениламиносодержащие хромофоры с дициановиниленовыми фрагментами, имеющие высокие (140–160 нм) значения сдвига Стокса и коэффициента молярного поглощения (~ 30000 л/моль·см), могут найти применение в качестве материалов активных слоев солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Создан и протестирован органический светодиод с электролюминесценцией глубокого синего свечения при использовании соединения 2-амино-4-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-6-[4-(диметиламино)фенил]пиримидина (28) в излучающем слое в качестве допанта.

В главе 3, в экспериментальной части диссертации приведены методики синтеза полученных соединений, подробно описывающие формирование определенных ароматических гетероциклических фрагментов в ходе проведения реакции. Большим достоинством работы является полная характеристика синтезированных соединений, проведенная досконально, на высоком приборном и методическом уровне. Все синтезированные соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (температура плавления, элементный анализ, спектроскопия ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , масс-спектрометрия). Наличие подробных сведений о способах синтеза и полнота характеристик свидетельствуют о надежности и достоверности полученных результатов. Экспериментальная часть работы может быть опубликована и может служить хорошим пособием по синтезу большого числа новых соединений/

Замечания к работе носят скорее характер рекомендаций и не влияют на высокую оценку диссертации Слободинюк Д.Г.:

1. На стр.97 диссертационной работы сделан вывод о том, что изменение полярности растворителя в ряду : диэтиловый эфир- толуол -тетрагидрофуран -ацетонитрил-хлороформ –диметилформамид –диметилсульфоксид, при растворении халконов вызывает bathochromный сдвиг максимума поглощения. Однако есть вероятность, что эти изменения связаны просто с различной агрегацией молекул в растворе. Это можно установить, проведя исследование светодинамического рассеивания света растворов этих соединений. 2. Стоило бы объяснить, появляются ли различия в параметрах исследуемых соединений в пленках и при сборке тестируемого светодиода. 3. Имело смысл рассмотреть возможность использования полученных в работе соединений с фрагментами малонодинитрилов в качестве третьей компоненты материалов солнечных батарей с целью повышения эффективности их работы.

Результаты диссертационной работы Слободинюк Д.Г. «Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства» могут быть использованы специалистами следующих научных учреждений и организаций: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение наук Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский национальный исследовательский технологический университет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова и др.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием ВАК. Материал изложен ясным и грамотным языком, аккуратно оформлен и проиллюстрирован достаточным количеством рисунков, схем и таблиц. **Научные положения, выводы и рекомендации**, сделанные диссертантом, в целом обоснованные и правильные.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Материал диссертации Слободинюк Д.Г. опубликован в 17 научных публикациях, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, а также 10 тезисов докладов на международных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают суть исследования.

Исследования настоящей диссертационной работы проводились при финансовой поддержке грантов РФФИ №14-03-00341а, 14-03-96003р-Урал-а, 17-43-590202_Урал-а.

Заключение. Диссертационная работа Слободинюк Дарьи Геннадьевны выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия и отвечает критериям кандидатских диссертаций. Учитывая актуальность, научную новизну, теоретическую и практическую значимость представленной работы, достоверность полученных результатов и обоснованность основных выводов, диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в синтезе новых функциональных замещенных гетероциклических соединений - «малых молекул» с определенным набором электронодонорных или электроноакцепторных фрагментов, целенаправленное введение которых в структуру соединений позволяет регулировать оптические или электрохимические свойства соединений, что определяет эффективность работы устройств органической электроники и имеет значение для развития органической химии и смежных областей наук.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор - Слободинюк Дарья Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени по специальности 02.00.03 - Органическая химия.

Отзыв на диссертацию Слободинюк Д.Г. подготовлен на основании заключения Отдела кинетики и катализа, рассмотрен и утвержден на заседании отдела от 15 января 2019 года (протокол № 1- 2019).

Отзыв подготовил д-р хим. наук, профессор Любовская Р.Н.

Главный научный сотрудник

Отдела кинетики и катализа,

д-р хим. наук, профессор



Любовская Римма Николаевна

Заведующий Отделом кинетики

и катализа д-р физ.-мат. наук, профессор



Шестаков Александр Федорович

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

Тел. 8(495)993-57-07; e-mail: lyurn@icp.ac.ru