

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Слободинюк Дарьи Геннадьевны на тему:
«Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Диссертационная работа Слободинюк Д.Г. посвящена синтезу и исследованию фотофизических и электрохимических свойств сопряженных структур, содержащих в зависимости от цели их дальнейшего практического применения пиримидиновый, 1,2,4-оксадиазольный или малонитрильный фрагменты. Основной стратегией к получению таких структур является использование реакций, в ходе проведения которых формируется определенный электронодонорный или электроноакцепторный фрагмент. К их числу относятся реакция Кляйзена-Шмидта – формирование электроноакцепторного проп-2-ен-1-онового фрагмента; реакция Клауссона-Кааса – получение пиррольного цикла; реакция Вильсмейера-Хаака-Арнольда – введение дополнительного тиофенового фрагмента в цепь сопряжения в качестве π -спейсера; реакция О-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации и получением 1,2,4-оксадиазольного кольца, а также взаимодействие α,β -непредельных кетонов с сернокислым гуанидином с последующим окислением продукта реакции, что приводит к формированию 2-аминопиримидинового кольца. Помимо этого, значительная часть работы посвящена исследованию фотофизических и электрохимических свойств синтезированных соединений, анализ которого позволяет установить закономерность изменения фотофизических свойств от строения органических молекул, что является важным моментом в химии материалов.

Все вышеописанное определяет цель работы и подчеркивает важность и **актуальность** диссертационного исследования Дарьи Геннадьевны.

Наряду с этим нельзя не отметить **практическую значимость** диссертационной работы, заключающуюся не только в разработке удобных препаративных методов синтеза новых сопряженных структур, но и к созданию молекул представляющих за счет их определенным образом настроенных фотофизических и электрохимических свойств несомненный интерес как материалов для органической электроники. В частности, было установлено, что одновременное присутствие в структуре 4,6-дизамещенного 2-аминопиримидина **28** таких терминальных фрагментов как диметиламиногруппа и карбазол, связанных с центральным электроноакцепторным кольцом через фенильный π -спейсер, позволило использовать его в структуре излучающего слоя в качестве допанта к NPВ и получить органический светодиод, исследование электролюминесценции которого показало глубокое синее свечение.

Научная новизна исследований заключается в синтезе новых сопряженных структур как материалов для органической электроники методами, заключающимися в формировании определенных электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов непосредственно в ходе проведения реакции.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку для всех синтезированных соединений представлен полный набор современных методов анализа, таких как ИК- и ЯМР-спектроскопия, масс-спектроскопия, элементный анализ. Измерения физико-химических, фотофизических и электрохимических характеристик осуществлялись на сертифицированном оборудовании. Автором опубликовано 7 научных статей по теме диссертации, из них 4 – в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, причем стоит отметить, что один журнал входит в Q1 по данным Web of Science и в Q2 по данным Scopus. Результаты представленной работы имеют достаточную апробацию на международных конференциях. Опубликованные работы достаточно полно отражают суть исследования.

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 таких научных учреждений, как, например, ФГБОУ ВО «ПГФА» Минздрава России, ФГБОУ ВО «ПГНИУ» Минобра России, ФГБУН ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, ФГБОУ ВО «МГУ имени М.В. Ломоносова» и других.

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

Введение содержит актуальность темы исследования и степень ее разработанности, научную новизну, теоретическую и практическую значимость исследования, цель и задачи диссертационной работы, а также методологию и методы диссертационного исследования. Кроме того данный раздел включает положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения об апробации работы, а также количество публикаций.

Литературный обзор включает в себя четыре раздела, посвященным методам синтеза и исследованиям фотофизических свойств соединений, содержащих трифениламинный, карбазольный, фенотиазиновый, 1,2,4-оксадиазольный или пиримидиновый фрагменты. Анализ обзора позволяет установить преимущества введения того или иного электронодонорного или электроноакцепторного фрагмента в структуру соединений с целью их дальнейшего использования в качестве материалов для органической электроники.

В **обсуждении результатов** (Глава 2) представлены данные исследований, полученные в рамках диссертационной работы. Глава состоит из трех разделов. Первый раздел включает в себя описание синтеза новых 2,4,6-тризамещенных пиримидинов и исследование фотофизических и электрохимических свойств полученных соединений, тщательный анализ которых позволил оценить наиболее перспективные с точки зрения использования в органических светоизлучающих диодах соединения и создать на основе одного из них тестовый образец органического светодиода по типу «гость-хозяин» и исследовать его электролюминесцентные свойства. Во втором разделе представлен синтез

хромофоров, содержащих дицианоэтиленовый фрагмент. Как было установлено, полученные соединения характеризуются высоким значением сдвига Стокса (130-160 нм), а также большим значением коэффициента молярного поглощения (~30000 л/моль·см). Кроме того синтезированные соединения обладают глубокими уровнями НОМО (-5.3 – -5.5 эВ) ниже порога окисления на воздухе, что в свою очередь обеспечивает хорошую стабильность соединения молекул на воздухе. Представленные данные свидетельствуют об эффективности использования таких структур в качестве материалов для солнечных батарей с объемным гетеропереходом. Последний раздел включает синтез новых несимметричных и симметричных 1,2,4-оксадиазолов реакцией О-ацилирования амидоксимов хлорангиридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации. Некоторые из этих соединений обладают высоким значением энергии триплетного возбужденного состояния (2.7-2.8 эВ) и могут быть использованы в качестве материалов для фосфоресцирующих органических светоизлучающих диодов.

Третья глава диссертационной работы включает в себя методики синтезов и физико-химические методы исследований. Экспериментальные результаты, полученные Слободинюк Д.Г., не вызывают сомнений и профессионально интерпретированы. Для доказательства строения синтезированных соединений использованы методы ЯМР (^1H и ^{13}C), ИК-спектроскопия, состав полученных соединений подтвержден элементным анализом.

Диссертация и автореферат написаны грамотным научным языком. Автореферат по своей структуре и сути полностью соответствуют обсуждению основных результатов в тексте диссертации.

При ознакомлении с диссертацией и авторефератом возник следующий ряд замечаний:

обзор диссертации составляет 76 страниц и мог бы быть несколько сокращен без ущерба содержанию;

на страницах 141, 142, 144 и 145 приводятся данные спектров ЯМР ^{13}C , но не указана частота в мегагерцах, при которой проводились измерения;

полученные автором соединения обладают ценными фотофизическими и электрохимическими свойствами и могут быть в дальнейшем использованы в качестве материалов для органической электроники, поэтому в связи с возможным практическим применением возникает вопрос о токсичности данных веществ. Определялась ли у них величина LD50 или таких исследований не проводилось.

Кроме того, при ознакомлении с диссертацией и авторефератом возник следующий ряд вопросов:

1. Полученные диссертантом соединения представляют достаточно сложные ансамбли из гетероциклов. Возникает вопрос, почему для доказательства структуры и пространственного строения полученных веществ не использован рентгеноструктурный анализ?
2. В ряде случаев, например, при получении 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов или в случае нуклеофильного присоединения гидроксилamina к соответствующим карбонитрилам в синтезе амидоксимов не ясно проводилась или нет оптимизация данных реакций. Так в синтезе 4,6-дизамещенных 2-аминопиримидинов используется сернокислый гуанидин, а

почему не гуанидина гидрохлорид или карбонат. Во втором случае для выделения основания гидроксиламина на его гидрохлорид действуют свежеприготовленным бутилатом натрия, хотя можно использовать более доступные метилат или этилат натрия?

3. В ряде реакций используется широкий ряд субстратов и реагентов, имеющих в своем составе различные по природе электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Почему автор не рассматривает их влияние, как на протекание соответствующей реакции, так и на выходы образующихся соединений?

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не влияют на общую высокую оценку работы. По своему объему, уровню, научной и практической значимости рецензируемая работа является научно-квалифицированной и, безусловно, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Слободинюк Дарья Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой общей и органической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Пермская государственная
фармацевтическая академия» Министерства
здравоохранения Российской Федерации,
доктор химических наук (специальность
02.00.03 – Органическая химия), профессор

Гейн Владимир Леонидович


614990, Пермь, ул. Полевая, д. 2

Телефон: 8(342)2825830

e-mail: geinvl48@mail.ru

10 января 2019 г.

Подпись
г.пермь
Гейна В.Л.
(лек. ст. доц. каф. химии)
Слободинюк Д.Г.



Слободинюк Д.Г.

