

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Слободинюк Дарьи Геннадьевны

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

Диссертационная работа Д.Г. Слободинюк посвящена исследованию эффективных методов синтеза новых пуш-пульных систем на основе 2,4,5-тризамещенных пиримидинов и 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов, а также изучению их фотофизических и электрохимических свойств. *Актуальность работы* не вызывает сомнений, она обусловлена перспективами применения π -сопряженных систем на основе малых молекул в качестве материалов для молекулярной электроники при создании органических солнечных батарей, светоизлучающих диодов или полевых транзисторов. Следует отметить что, если сравнивать полимеры с небольшими сопряженными молекулами, последние имеют значительные преимущества, благодаря их более легкому синтезу и очистке, а также четко определенной структуре и воспроизводимости свойств от партии к партии. Предпосылкой к проведению исследований, выполненных диссертантом, в направлении получения новых производных пиримидина и 1,2,4-оксадиазола с трифениламиновым, карбазольным и фенотиазинным донорными заместителями явились их хорошо известное применение в качестве зарядо-транспортных и флуоресцентных материалов, в том числе проявляющих эффект термически активированной отложенной флуоресценции (TADF). Все это обуславливает практическую значимость данной работы, соответствуя современным тенденциям разработки материалов для органической электроники.

Диссертационная работа построена классическим образом. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста и содержит 130 рисунков, 65 схем, 58 таблиц и 227 ссылок.

Во *введении* обоснован выбор темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В *литературном обзоре*, охватывающем данные 155 литературных источников с конца 90-х годов двадцатого века вплоть до 2018 года, автором обобщены и проанализированы данные по способам синтеза и фотофизическим свойствам малых молекул, содержащих пиримидиновый, оксадиазольный, трифениламиноновый, карбазольный

и фенотиазиновый фрагменты. Проведенный обзор, занимающий около половины объема диссертации (74 страницы), продемонстрировал актуальность поставленной в диссертации задачи и позволил в полной мере оценить оригинальность и перспективность выбранного Д.Г. Слабодинюк для получения производных пиримидина и 1,2,4-оксадиазола с перспективными фотофизическими и электрохимическими свойствами.

Во второй главе диссертантом излагаются результаты собственных поисковых исследований. В качестве основных исходных веществ для синтеза донорно-акцепторных сопряженных систем на основе пиримидина и 1,2,4-оксадиазола соискателем использованы производные карбазола, трифениламина, *N,N*-диметиланилина или фенотиазина, содержащие ацетильную или альдегидную группы. Следует подчеркнуть, что практически все исходные соединения являются не продажными реактивами, а синтезированы диссертантом самостоятельно в ходе тщательной и скрупулезной работы, потребовавшей дополнительной очистки реагентов и абсолютизации растворителей. Далее происходило формирование желаемых гетероциклических структур последовательным применением реакции Кляйзена-Шмидта (формирование электроноакцепторного проп-2-ен-1-онового фрагмента), взаимодействие α,β -непредельных кетонов с гуанидином и последующее окисление с образованием 2-аминопиримидинового кольца или реакция О-ацилирования амидоксимов хлорангидридами карбоновых кислот с последующим проведением внутримолекулярной циклодегидратации и сборкой 1,2,4-оксадиазольного цикла; а также реакций Вильсмейера-Хаака-Арнольда (введение дополнительного тиофенового линкера в цепь сопряжения) и Клауссона-Кааса (получение пиррольного цикла из аминогруппы).

Дарьей Геннадиевной было убедительно показано, что синтезированные новые биполярные гетероциклические системы представляют несомненный интерес в качестве компонентов устройств органической электроники не только на основании исследований их спектров поглощения и испускания, а также данных циклической вольтамперометрии, но и путем сборки прототипа электролюминесцентного светодиода с синим цветом свечения.

Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов: ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрия, спектроскопии электронного поглощения и флуоресцентной спектроскопии. Морфология пленок, полученных электрохимическим окислением, изучена с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Автором проделана обширная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов.

Результаты диссертационной работы оригинальны и опубликованы в виде 7 статей, в том числе 5 из них реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ. В кратком виде и по содержанию точно результаты диссертационной работы изложены в автореферате.

За исключением некоторого незначительного количества встретившихся опечаток и неудачных выражений возникли некоторые вопросы и замечания:

1. К сожалению, некоторые разделы [например, разделы 2.1.1, 2.1.5, 2.1.9, 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.1.9 (стр. 123), 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3, 2.3.4] в главе 2 (Обсуждение результатов) заканчиваются рисунком, схемой или таблицей и не содержат обобщающего вывода.
2. На странице 85, пятое предложение после схемы 2.4 указано, что «...с целью увеличения выходов продуктов реакции условия проведения синтезов варьировались...» и были найдены оптимальные условия. Однако нет данных какие именно параметры менялись (время, температура, растворитель, соотношение реагентов)? Кроме того, почему-то литературная ссылка [169], касающаяся данного предложения, соответствуют не публикации диссертанта, а книге Титце Л., Айхер Т. «Препаративная органическая химия»?
3. Страница 94, Таблица 2.2: Как объяснить тот факт, что для замещенных пиримидинов **34**, **35**, **42** и **43**, обладающих флуоресценцией, приведены данные по максимумам испускания, но отсутствуют данные об относительных квантовых выходах?
4. В разделах 2.1.8 (путем электрохимического окисления карбазолил замещенных производных **27**, **35** и **43**) и 2.1.9 (путем центрифугирования из растворов соединений **45**, **46**, **48** и **49**) были получены образцы тонких пленок и исследована их морфология с использованием сканирующего туннельного микроскопа. Не совсем ясно, с какой целью были проведены данные исследования? Для сборки какого молекулярного устройства они могут быть использованы? Необходимо отметить, что в случае электрохимического окисления соединений **27**, **35** и **43**, содержащих *N*-[4-(ω -метоксифеноксид)бутил]карбазольный фрагмент происходило образование новых олигомеров/полимеров. Проводилось ли изучение их строения, в частности, определяли ли для них молекулярно-массовое распределение?
5. Раздел 2.1.9 "Электролюминесцентные свойства 2-амино-4-[4-(9H-карбазол-9-ил)фенил]-6-[4-(диметиламино)фенил]пиримидина" написан так кратко (всего одна страница), что остается непонятны каковы количественные характеристики (например, эффективность) собранного "синего" светодиода? Кроме того, как в

данном разделе, так и в экспериментальной части отсутствует даже краткое описание процедуры сборки данного устройства?

Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общее благоприятное впечатление о диссертационной работе. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты диссертационной работы Д.Г. Слободинюк представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области органической химии, и могут быть использованы в таких научных учреждениях как ИОХ РАН, ИОС УрО РАН, ИНЭОС РАН, МГУ, СПбГУ и др.

Таким образом, диссертационная работа Дарьи Геннадьевны Слободинюк по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Дарья Геннадьевна Слободинюк, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Старший научный сотрудник
лаборатории гетероциклических соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт органического
синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения
Российской академии наук (ИОС УрО РАН),
кандидат химических наук

Вербицкий Егор Владимирович

10 января 2019 г.

620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/ ул. Академическая, д. 20.
Тел./факс: +7 (343) 369-30-58
e-mail: verbitsky@ios.uran.ru

Подпись Е.В. Вербицкого заверяю:
Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.



Красникова О.В.