

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Чухланцевой Анны Николаевны
«Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и
исследование фотофизических и электрохимических свойств»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.3. Органическая химия

Разработка новых эффективных подходов к синтезу веществ, обладающих практически полезными свойствами, является одной из важнейших задач современной органической химии. В ряду халконов в последнее время были выявлены не только антиоксидантные и гепатопротекторные средства, но и производные, перспективные в качестве материалов для органической электроники. Во всем мире особое внимание уделяется развитию как химии халконов, так и рациональных приемов построения на основе их циклизаций с нуклеофильными реагентами карбо- и гетероциклов со свойствами, полезными для медицинской химии и химии материалов. Молекулярный дизайн для настройки цвета эмиссии в материалах типа “донор-акцептор” с термически активированной замедленной флуоресценцией (TADF) сфокусирован главным образом на производных цианопиридина.

Учитывая огромную важность соединений халконового ряда, сферу их применения в различных областях науки и техники, значимость для развития приоритетных и критических технологий, диссертационная работа Чухланцевой А.Н., посвященная разработке методов синтеза новых хромофоров на основе халконов и бисхалконов, а также гетероциклических производных – продуктов конденсации халконов с малондинитрилом, установлению взаимосвязи структуры и фотофизических свойств синтезированных соединений и поиска перспектив их практического применения, **является, без сомнения, актуальной.**

Интенсивно продолжающийся поиск новых органических компонент оптоэлектронных устройств, выяснение зависимости оптической активности соединений от строения, синтез перспективных представителей невозможен без расширения и обновления фундаментальной синтетической базы таких соединений. **Научная новизна работы** заключается в том, что найдены эффективные синтетические подходы к новым 1,3-диарил(гетарил)замещенным проп-2-ен-1-онам, содержащим перспективным для применения в органической электронике фрагменты тиофена, 3,4-этилендиокситиофена (EDOT), 1-азаиндолизина, трифениламина, N-алкилкарбазола и др.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что диссертанту удалось разработать стратегии синтеза новых π -сопряженных хромофоров, содержащих различные донорные и акцепторные фрагменты, выявить взаимосвязи между структурой изученных хромофоров и значением ширины запрещенной зоны. Решение проблемы развития фундаментальных синтетических основ химии соединений халконовой природы и продуктов их циклизации – карбо- и гетероциклических субстратов – **имеет огромное значение для практических целей** и позволит обеспечить широкий круг фотоактивных соединений и материалов на их основе.

Диссертационная работа Чухланцевой Анны Николаевны содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Обзор литературы включает около 130 ссылок на современные источники по методам синтеза халконов и перспективам их применения в органической электронике.

В обзоре представлены сведения по фотофизическим свойствам известных представителей 1,3-диарил(гетерил)-замещенных проп-2-ен-1-онов и некоторых бисхалконов. Текст логически структурирован, изложен ясно и грамотно с использованием четких формулировок. Данные по нелинейно оптическим свойствам проиллюстрированы статическими значениями первой молекулярной гиперполяризуемости, сведения по механофлуорохромизму – спектрами фотолюминесценции в различных твердых фазах, данные по turn-on флуоресцентному хемосенсору на глутатион – графиком спектрального отклика флуоресценции. Материал главы 1 охватывает необходимую информацию, в том числе новую, по заявленной теме, которая полностью раскрыта, что позволяет оценить значимость собственных результатов, полученных автором, на фоне известных данных.

Из обзора следует, что широкое разнообразие методов синтеза и модификации халконового молекулярного каркаса открывает возможности тонкой настройки фотофизических свойств и получения целевых характеристик соединений.

Отмечается, что для фенотиазин- и пирен-содержащих халконов характерно усиление эмиссии, вызванное агрегацией. Пиридил-содержащие халконы перспективны для обнаружения катионов железа, кумарин-содержащие халконы могут использоваться для обнаружения цианид-ионов, меркаптанов и гидразина. Области практического применения халконов неисчерпаемы – это и фотоинициаторы для полимеризации акрилатов, и сенсibilизаторы для солнечных элементов, включая дендритные антенны, и флуоресцентные зонды, и органические светоизлучающие диоды.

Автор диссертации приводит известные данные по трансформации функционализированных халконов в оригинальные полизамещенные пиридины либо пиримидины, это научное направление открывает широкие возможности получения гетероциклов с уникальными свойствами, в частности, соединений, обладающих термически активированной задержанной флуоресценцией.

Обсуждение результатов приводится в главе 2 (стр. 64-113). Детальное ознакомление с материалами, приведенными в обсуждении результатов, с текстом автореферата, а также с публикациями Чухланцевой А.Н. позволяет сделать вывод, что сформулированная **цель работы успешно достигнута**.

Синтетическая часть диссертационной работы включает данные по получению производных моно- и бисхалконов, а также продуктов циклизации халконов с малонодинитрилом – 4,6-диарил(гетарил)замещенных 2-аимно-3-цианопиридинов и 3,5-диарил(гетарил)замещенных 2,6-дицианоанилинов. В отдельном подразделе диссертант описал синтез ключевых карбонильных соединений, необходимых для построения халконов. Объем этой подготовительной работы достаточно большой: реализовано формилирование бис(2-гидроксиэтил)анилина, трифениламина, имидазопиридина, 3,4-

этилендиокситиофена, а также ацетилирование 9-алкилкарбазолов, конденсация 3-арил(гетарил)-3-хлорпроп-2-еналей с сульфидом натрия и хлорацетоном в оригинальные производные тиофена, палладий-катализируемое C-N арилирование EDOT.

Конденсацией Кляйзена-Шмидта получен широкий ряд монохалконов, содержащих в качестве донорных фрагментов тиофен, 3,4-этилендиокситиофен, N-алкилкарбазолы, N,N-дизамещенные анилины и др. Для 4-аминофенилзамещенных халконов проведена модификация свободной аминогруппы путем конденсации с диметокситетрагидрофураном с образованием пиррольного кольца. С использованием терефталевого альдегида и 4-(диэтоксиметил)бензальдегида, 3,6-диацетилкарбазола, 4,4'-диформилтрифениламина получены симметричные либо несимметричные бисхалконы.

Реакцией четырех EDOT-содержащих халконов с малонодинитрилом в эквимолярном соотношении получены 2-амино-3-циано-4-EDOT-6-арил/гетарил-пиридинов. Около 20 производных 2,6-дициано-3,5-арил/гетарил-анилинов синтезированы при действии двукратного избытка малонодинитрила на халконы в присутствии основания.

Все новые новых соединения охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: ЯМР ^1H , ИК- спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Доказательство структуры новых полученных соединений выглядит надежным и убедительным, химизм процесса образования ключевых структур обсужден с использованием литературных данных.

Большой и обстоятельной по объему является часть диссертации, посвященная оптическим исследованиям полученных соединений. Были определены области поглощения и люминесценции широкого ряда халконов, нескольких цианопиридинов и цианоанилинов, рассчитаны квантовые выходы люминесценции, Стоксовы сдвиги, ширина запрещенной зоны. Автором проведен анализ влияния структуры и заместителей на проявляемые оптические характеристики, исследовано электрохимическое поведение ряда халконов и цианоанилинов, обсуждено влияние природы заместителей на значения потенциалов окисления и восстановления, рассчитаны энергии граничных орбиталей. Из экспериментов по сольватохромии определены дипольные моменты основного и возбужденного состояний для халкона, содержащего бис(гидроксиэтил)анилиновый фрагмент и EDOT, имеется хорошее согласие между данными корреляций, полученными несколькими методами.

Выявлено, что бисхалконы и трисхалконы с терминальными 9-алкилкарбазолиновыми фрагменты характеризуются большим значением молярного коэффициента поглощения и перспективны в качестве материалов для солнечных батарей. Введение фрагментов EDOT в структуру халконов понижает ширину запрещенной зоны на 0.7–0.8 эВ. Диссертантом сопоставлены симметричные и несимметричные халконы, соединения с различной протяженностью цепи сопряжения. Показано влияние природы центрального фрагмента, взаимное расположение фрагментов в бисхалконах на фотофизические характеристики. Выполнено сравнение ширины запрещенной

зоны халконов и продуктов их циклизации – дицианоанилинов. Обнаружено интересное явление – антистоксов сдвиг одного из дицианоанилинов, что может быть перспективным для многоцветной биовизуализации.

Имеется полное соответствие выводов целям и задачам работы. Все формальные требования по фактическому наполнению как обсуждения результатов, так и экспериментальной части соблюдены.

Важно подчеркнуть, что работа носит мультидисциплинарный характер и сочетает классический органический синтез, металло-катализируемое кросс-сочетание, изучение оптических свойств, электрохимического поведения синтезированных соединений, теоретическое исследование с использованием квантово-химических расчетов.

Результаты, полученные в диссертационной работе Чухланцевой А.Н., могут быть использованы в Уральском федеральном университете, институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, Институте органической и физической химии РАН, Санкт-Петербургском государственном университете, Омском государственном университете, Институте органической химии им. Зелинского РАН, Национальном исследовательском Томском государственном университете и ряде других научных организаций.

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в рейтинговых международных научных изданиях и 11 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат диссертации и публикации в полной мере отражают содержание и научные результаты, полученные автором при работе над диссертацией.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако по работе можно сделать следующие **замечания**:

1) В литературный обзор включены несколько структур, которые не относятся к халконам. В частности, соединение **35** представляет собой ацилвинилиндола, соединения **90** и **256** – винилоли халконов.

2) На стр. 120 вместо методики ацетилирования действием ацетилбромида в хлористом метиле в присутствии SnCl_4 с образованием ацетилкарбазолов **26–30** приведено описание формилирования – взаимодействие 9-алкилкарбазола в ДМФА с POCl_3 в хлорбензоле. На стр. 122 при описании синтеза производных тиафена **38–42, 44** не упоминается добавление хлорацетона, а также тот факт, что до его добавления реакционная масса выдерживается при $60\text{ }^\circ\text{C}$ 2 часа, после добавления 3 часа.

3) Поскольку в рассмотренных реакциях формилирования молярное соотношение ДМФА-субстрат варьируется достаточно широко (от 1 до 51 эквивалента), желательно было привести в схемах 2.1, 2.2, 2.4 и других это соотношение и обсудить взаимосвязь строения формилируемого субстрата и его реакционной способности.

4) Из-за того, что диссертант решил не приводить в автореферате побочную реакцию при взаимодействии 4-аминоацетофенона с альдегидами, приводящую к образованию иминов, в автореферате оказались пропущены номера

соединений **69** и **70**.

5) Крайне мало продуктов охарактеризовано углеродными спектрами на ядра углерода – удалось найти лишь данные для соединения **101** в экспериментальной части.

6) Для нескольких соединений, структура которых препятствует плотному π - π -стэкингу, было бы полезно изучить люминесценцию в порошке и явление агрегационно-индуцированной эмиссии. В частности, трисхалкон **94** и *m*-бутилдиметилсилилокси-замещенный цианоанилин **119** в дальнейшем заслуживают углубленного исследования.

7) На стр. 129 экспериментальной части и на стр. 62 в обсуждении результатов указано, что пирролил-производные **71**, **72** получены из соединений **69**, **70**, в то время как исходными веществами для их синтеза являются 4-анилино-замещенные халконы **67**, **68**.

8) Выявлен ряд опечаток:

- В схеме 1.64 опечатка в формуле гуанидина $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$.

- на стр. 32 опечатка в структуре 3-бромфенильного заместителя соединения **132**, на стр. 32 “ТРА-содержащих халконов **134–140**”,

на стр. 41 – в слове “флуоресценции”,

на стр. 45 “обладают хорошей эффективностью”,

стр. 54 – “показано”, стр. 71 “приводило”, стр. 73 – в названии схемы 2.18 должно

быть “бисхалкона 86”, стр. 77 – “циклизуется”, стр. 81 – “алкилирования”, стр.

82 – оснований Шиффа **121-122**, стр. 85 – батохромный сдвиг, стр. 90 –

“флуоресценции”, стр. 112 – “из таблицы”.

В заголовках таблиц 2.3, 2.5, 2.14 и др. использовано жаргонное выражение “снятых характеристиках”, в то время как корректнее – зарегистрированных.

В автореферате в заголовке таблицы 2 упомянуто соединение **105**, но оптические характеристики такого соединения в таблице не приведены.

Высказанные замечания и ни в коей мере не умаляют достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление очень хорошей работы в области органической химии.

Дискуссионный **вопрос**, по которому было бы интересно узнать мнение диссертанта: есть ли информация о фотофизических свойствах аналога какого-то из рассмотренных Вами халконов, в котором арильные либо гетерильные фрагменты соединены не через линкер $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$, а через виниленовый – в таком случае каково влияние карбонильного фрагмента, кроме своеобразного блокирования *транс-цис*-фотоизомеризации относительно двойной углерод-углеродной связи?

Заключение

В работе соискателя Чухланцевой Анны Николаевны решены важные задачи в области органической химии, а именно разработка рациональных синтетических подходов к хромофорам, перспективным для применения в органической электронике. Представленная работа по актуальности проведенного исследования, его объему, новизне, научной и практической значимости,

достоверности выводов и полученным результатам соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор Чухланцева Анна Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.


Оппонент

Носова Эмилия Владимировна

доктор химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, доцент по кафедре органической химии (1.4.3. Органическая химия) профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ),

E-mail: emilia.nosova@urfu.ru;

телефон: 8(343)375-45-01.


«24» октябрь 2022 г

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

E-mail: rector@urfu.ru; телефон: 8(343) 375-45-07.

Подпись Носовой Эмилии Владимировны заверяю,

ученый секретарь УрФУ

кандидат технических наук, доцент


/ В. А. Морозова
«27» октябрь 2022

