

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Арсенова Михаила Анатольевича

«КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОКУМАРИНОВ»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальности

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

В последние десятилетия органические люминофоры активно внедряются в разнообразные сферы науки и практики — от производства красителей и флуоресцентных маркеров до фотоники и оптоэлектроники. Бурное развитие электролюминесцентных технологий стимулирует поиск соединений с заранее заданными характеристиками. Это, в свою очередь, побуждает исследователей совершенствовать методы молекулярного дизайна и органического синтеза.

Среди органических люминофоров особенно распространены производные кумарина, при этом их структурные аналоги — изокумарины — изучены значительно слабее. Главная причина такого дисбаланса — большая синтетическая доступность кумаринов: способы их получения были детально исследованы еще в XX веке. В начале нынешнего столетия произошёл заметный прорыв в синтезе изокумаринов. Он связан с открытием реакции окислительного сочетания ароматических кислот с интернальными алкинами. Особенность процесса — прямая активация C-H-связи в *орто*-положении к карбоксильной группе, использование относительно доступных исходных веществ, что в совокупности обуславливает высокую эффективность и атом-экономичность данного метода синтеза изокумаринов. Вместе с тем, изокумарины долгое время оставались в тени родственных кумаринов; в литературе присутствовали лишь единичные разрозненные публикации, посвященные синтезу и фотофизическим свойствам изокумаринов. Таким образом, актуальны исследования, направленные на: углубление фундаментальных знаний о способах синтеза изокумаринов, изучение их фотофизических свойств и разработку новых люминесцентных материалов на их основе.

В ходе диссертационного исследования Михаил Анатольевич Арсенов поставил перед собой цель разработать доступные подходы к синтезу органических люминофоров на основе производных изокумарина, обладающих перспективными фотофизическими свойствами.

Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в числе которых:

- 1) Изучение влияния природы поддерживающего лиганда в структуре родиевого катализатора, а также условий реакции и природы субстратов на селективность и эффективность реакции С-Н активации/аннелирования различных арилкарбоновых кислот с алкинами как наиболее эффективного метода синтеза изокумаринов.
- 2) Установление фундаментальной взаимосвязи между строением изокумаринов и их фотофизическими свойствами.
- 3) Поиск эффективных путей направленной модификации изокумаринов с целью улучшения их фотофизических свойств.

Все поставленные в работе задачи решены, что фактически, заложило основы нового направления, предполагающего создание перспективных люминесцентных материалов на основе полифункциональных производных изокумарина. При этом, работа выполнена на высочайшем экспериментальном и теоретическом уровне, полученные в ней результаты носят пионерский характер в области химии изокумаринов, выявленные закономерности важны для дизайна инновационных материалов, обладающих перспективными фотофизическими свойствами.

Рецензируемая диссертация состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего данные об органических люминофорах на основе изокумаринов, обсуждения результатов, экспериментальной части и заключения. Работа изложена на 220 страницах и включает 42 рисунков, 99 схем, 16 таблиц и список цитируемой литературы, содержащий 217 наименований.

В литературном обзоре обсуждаются изученные изокумарины, представители которых обладают люминесцентными свойствами, а также все основные имеющиеся синтетические подходы к созданию изокумаринового каркаса. Весьма полезным представляется содержание первой части обзора, в которой рассмотрены основные принципы построения и работы органических светоиспускающих диодов (OLED). Далее в обзоре проведено квалифицированное сравнение кумариновых и изокумариновых люминофоров с анализом присущих им фотофизических свойств, рассмотрены имеющиеся в литературе примеры фотоактивных изокумаринов, обладающих перспективными свойствами, такими как твердофазная люминесценция, AIE- и TADF-эффекты. Завершающая часть обзора посвящена методам синтеза изокумаринов с использованием стехиометрического органического синтеза и металлокомплексного

катализа. Обзор хорошо подготовлен и представляет собой квалифицированный анализ химии изокумаринов и перспектив их использования для получения люминофоров.

Основная часть диссертационной работы Михаила Анатольевича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных задач. Автором работы проведено крупное исследование, в результате которого разработан метод синтеза изокумаринов и полиароматических углеводов с использованием реакции C-H активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами в присутствии комплексов родия (III) с различными циклопентадиенильными лигандами (Cr^* и Cr). Разработаны методологические подходы к управлению эффективностью и селективностью. Экспериментально подтверждено, что пентаметилциклопентадиенильный лиганд (Cr^*) направляет реакцию в сторону преимущественного образования изокумаринов, а незамещённый Cr лиганд способствует формированию нафталиновых производных, при этом в случае электронодефицитных субстратов необходимо повышать полярность растворителя и силу внешнего окислителя. С использованием разработанных методик получен обширный набор соединений указанных классов.

Автором впервые предложен метод получения несимметричных окта-замещённых антраценов и пираноноизокумаринов, включающий: предварительную защиту одной карбоксильной группы терефталевой кислоты, внедрение первого алкина, удаление защитной группы, дополнительное аннелирование со вторым алкином. Выявлено ограничение метода: при использовании алкинов с донорными или объёмными заместителями происходит внедрение лишь одного эквивалента ацетилена. Обнаружена свето-индуцированная реакция взаимодействия окта-замещённых антраценов с кислородом воздуха, строение полученных аддуктов подтверждено методом РСА.

Крупным достижением служит получение донорно-акцепторных люминофоров. Предложены синтетические стратегии создания донорно акцепторных систем, где изокумарины выполняют роль как акцепторного, так и донорного фрагмента. На примере изокумарин-замещённых изохинолиниевых солей показано, что модификация заместителей в изохинолиновом фрагменте позволяет регулировать люминесцентные свойства: от интенсивной π - π^* -флуоресценции до выраженного внутримолекулярного переноса заряда с локализацией ВЗМО на изокумариновом фрагменте.

Крупный фундаментальный вклад вносит работа в фотофизику изокумаринов. На основе DFT-расчётов выдвинута гипотеза, что обратимое фотохимическое раскрытие изокумаринового кольца служит ключевым механизмом безызлучательной релаксации.

Для подавления этого процесса предложены два подхода: стабилизация возбуждённого состояния за счёт введения NPh_2 -группы в положение 6 изокумарина и трансформация изокумаринов в соответствующие изохинолоны.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части, которая, как и предыдущие разделы диссертации, изложена безукоризненно со множеством деталей, что имеет значение для воспроизведения результатов работы. Экспериментальная часть работы вопросов не вызывает.

Работа Михаила Анатольевича вносит заметный вклад в область органических люминофоров на основе производных изокумарина, обладающих перспективными фотофизическими свойствами, она на основе выполненных в ней фундаментальных разработок открывает возможность дизайна и высокоэффективных OLED-устройств. К числу достижений работы следует отнести разработку синтеза изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей с использованием подхода, предполагающего проведение каскадной реакции C-H активации/аннелирования бензальдегидов и аминобензойной кислоты с алкинами. При этом ряд изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей продемонстрировал квантовые выходы близкие к количественным. Крупный результат – получение и исследование впервые полученных в работе изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей, фотофизические характеристики которых позволяют отнести их к перспективным TADF-эмиттерам. С использованием одного из полученных в работе изокумаринов создан излучающий слой в OLED-ячейке структуры: ITO/ TAPC (80 нм)/ изокумарин (10 нм)/ 3TRYMB (30 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (100 нм), где ITO - анод, TAPC - слой переноса дырок, 3TRYMB - слой переноса электронов, LiF/Al – катод. Обнаруженные в работе теоретические закономерности и синтетические подходы будут востребованы при разработке фотоактивных материалов с заданными свойствами. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование автором спектральных методов: ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{19}F , масс-спектрометрия электронного удара, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия. При решении задач работы активное применение нашли квантовохимические расчеты. Высокий уровень исследования обусловлен влиянием химической школы высокого уровня, в которой была выполнена данная работа.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК (5 статей в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science, 3 статьи – в журналах, включенных в РИНЦ). Результаты работы были представлены в виде докладов на всероссийских (с международным участием) и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней пренебрежимо мало; принципиальные замечания по работе отсутствуют. По работе возникли только вопросы дискуссионного характера.

1. В литературном обзоре при сравнении кумариновых и изокумариновых люминофоров было бы полезно привести пары изомерных соединений (если такие имеются) с сопоставлением присущих им фотофизических характеристик. Подобное сравнение представляется полезным для выявления взаимосвязи структуры остова и расположения заместителей на люминесцентные свойства.

2. В работе описан важнейший результат – получение OLED-ячейки с использованием в качестве излучающего слоя изокумарина **3ha**; структура OLED-ячейки: ITO/ TAPC (80 нм)/ **3ha** (10 нм)/ 3TRYMB (30 нм)/ LiF (1 нм)/ Al (100 нм), где ITO – анод, TAPC – слой переноса дырок, 3TRYMB – слой переноса электронов, LiF/Al – катод. Показано, что OLED-ячейка испускала желто-зеленый свет с максимальной яркостью 1740 кд·м² при напряжении 15 В. Каков спектр излучения OLED-ячейки, какова зависимость характеристик ячейки от времени в сравнении с OLED-ячейками на основе подобных кумаринов?

3. Большой интерес вызывает способность антраценовых производных **8** реагировать с кислородом воздуха при облучении. Какими факторами обусловлена региоселективность и скорость процесса? Здесь были бы полезны литературные данные о подобных реакциях аценов с кислородом.

4. Для самодостаточности вывода 1 хорошо было бы указать, что реакция C-H активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами проводится в присутствии комплекса родия [Cp^{*}RhCl₂]₂ или [CpRhI₂]_n. Кстати, влияет ли атом галогена в данных комплексах на хемоселективность реакции?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Арсенова Михаила Анатольевича «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИЗОКУМАРИНОВ» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Арсенов Михаил Анатольевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовил:

Третьяков Евгений Викторович
10 ноября 2025 г.



Доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), член-корреспондент РАН,

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.
Тел.: +74991372944, +79139510394, e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись сотрудника Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
10 ноября 2025 г.



И. К. Коршевец