ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Арсенова Михаила Анатольевича: «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Актуальность темы диссертационного исследования не вызывает сомнений и обусловлена двумя ключевыми факторами. Во-первых, это глобальный тренд в области органической электроники и фотоники, создающий устойчивый спрос на новые люминесцентные материалы с высокой квантовой эффективностью, управляемыми спектральными характеристиками и функциональностью для применения в OLED-устройствах, сенсорах и биоимиджинге. Во-вторых, как отмечает соискатель, существует выраженный дисбаланс в степени изученности фотофизических свойств двух изомерных классов органических люминофоров, а именно, в то время как кумарины давно и широко используются в качестве флуоресцентных маркеров и фотоактивных материалов, их структурные аналоги – изокумарины – оставались в этом аспекте «в тени», главным образом из-за недостатка эффективных и селективных методов их синтеза и функционализации. Таким образом, работа М. А. Арсенова, направленная на разработку металл-катализируемых подходов к синтезу различных функционализированных производных изокумаринов и исследование их фотофизических свойств с целью установления зависимости «структура-свойство», восполняет существующий пробел и находится в рамках современных междисциплинарных исследований на стыке металлоорганического катализа, органического синтеза и материаловедения. Актуальным направлением развития синтетических подходов в современной органической химии является поиск эффективных металл-катализируемых путей прямой активации C–H связей и управления дальнейшими трансформациями, происходящими в координационной сфере атома металла и приводящими к получению полезных соединений сложного строения из доступных исходных молекул без предварительной функционализации. В связи с этим, основанная на данной методологии разработка подходов к синтезу производных изокумарина, потенциально способных проявлять фотофизическую активность, безусловно является весьма актуальной задачей.

Структура и содержание диссертации логичны и полностью соответствуют поставленным задачам. Работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и выводов, списка цитируемой литературы и списка публикаций автора. Работа изложена на 220 страницах, содержит 42 рисунка, 99 схем, 16 таблиц. Библиографический список цитируемой литературы включает 217 наименований.

Введение автором сформулировано четко и содержит развернутое обоснование актуальности, постановку цели и задач, описание научной новизны, а также теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Литературный обзор отличается глубиной проработки и

систематизированностью. Автор последовательно рассматривает известные синтетические подходы к построению изокумаринового каркаса, с особым акцентом на современные методы металлокомплексного катализа. Отдельный и весьма ценный раздел обзора посвящен анализу фотофизических свойств и практического применения изокумаринов, что задает прочный фундамент для собственных исследований соискателя.

Основное содержание работы изложено в главе «Обсуждение результатов», которая структурно разделена на шесть логически связанных разделов. В первом из них проведено сравнительное исследование влияния природы циклопентадиенильного лиганда в катализаторах на основе родия(III) на селективность синтеза изокумаринов и нафталинов. Во втором разделе детально оптимизированы условия реакций для «проблемных» электронодефицитных субстратов, что значительно расширило синтетические возможности метода. Третий раздел посвящен систематическому изучению фотофизических свойств полученных соединений. В четвертом разделе разработан последовательный подход к синтезу несимметричных полиароматических структур из доступной терефталевой кислоты. Пятый и шестой разделы представляют собой ключевой элемент работы, связанный с развитием стратегии пост-синтетической модификации изокумаринов для управления их люминесценцией за счет увеличения фотостабильности, а также разработкой нового одностадийного родий(III)-катализируемого подхода к синтезу сложных донорно-акцепторных систем, содержащих одновременно два различных гетероциклических фрагмента. Изложение ведется последовательно, все выводы аргументированы экспериментальными данными и сопровождаются результатами квантово-химического моделирования.

В экспериментальной части приведены подробные методики синтеза всех исходных и целевых соединений, условия проведения каталитических реакций, процедуры выделения и очистки продуктов. Для идентификации и установления чистоты соединений использован комплекс современных физико-химических методов, включая ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, масс-спектрометрию, УФ-спектроскопию, элементный анализ и рентгеноструктурные исследования. Представленная информация является полной и достаточной для воспроизведения результатов.

Научная новизна и значимость диссертационной работы не вызывают сомнений. Соискателем впервые разработаны эффективные и селективные подходы к синтезу широкого спектра производных изокумарина, замещенных нафталинов, пиранонoизокумаринов и несимметричных антраценов с использованием катализа на комплексах родия(III). Продемонстрирована взаимосвязь между структурой молекулы катализатора с различными циклопентадиенильными лигандами в своем составе и направлением протекания различных стадий каталитического цикла в реакциях C-H активации/аннелирования. Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между строением молекул и их фотостабильностью, влияющей на фотофизические характеристики. С использованием квантово-химических расчетов (DFT) автором впервые выявлена одна из предполагаемых причин низкой люминесценции многих полученных в ходе работы замещенных изокумаринов – склонность к безызлучательной релаксации через обратимое фотохимическое раскрытие лактонного цикла. Предложенные пути решения этой проблемы (введение

сильного донорного заместителя или перевод в изохинолоны) имеют высокую прогностическую ценность.

Практическая значимость работы состоит в разработке и детальном описании методик синтеза широкого круга ранее малодоступных органических соединений при помощи металлокомплексного катализа. Синтезированные соединения, в особенности, проявляющие эффект агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE) и высокие квантовые выходы, являются перспективными объектами для применения в органической электронике и фотонике. Выявленные закономерности «структура-свойство» и предложенная предсказательная модель могут быть использованы для дальнейшего целенаправленного дизайна новых фотоактивных материалов с заданными характеристиками.

Вместе с тем, в тексте диссертации и автореферате имеется ряд замечаний, не умаляющих основных результатов, но на которые следует обратить внимание:

1) На схеме 65 указаны температуры для ДМФА 120°С и для о-ксилола 150°С. Не перепутаны ли они? Температура кипения о-ксилола 144 °С.

2) На странице 93 указано, что бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота и нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая кислота не вступают в реакцию С-Н активации/аннелирования. Есть ли объяснение этому факту?

3) На схеме 85 представлен широкий ряд окта-замещенных антраценов. Не делали попытки синтеза октафенил антрацена?

4) В таблице 8 указан максимум испускания для соединения 13d 373 нм. Это значение значительно ниже данных для остальных соединений. Хотя можно ожидать батохромный сдвиг для этого соединения. Есть ли объяснение такого эффекта?

5) На рисунке 34 изображен вероятный π-π стэкинг для соединения 13d, а в подписи указано, что это соединение 13f.

6) В диссертации значения молярного коэффициента экстинкции указывается с точностью до единиц, что не достижимо при измерениях. Обычно эти значения указывают с точностью до сотен.

Все указанные вопросы и замечания носят частный характер и не затрагивают основного содержания и выводов диссертации. Диссертационная работа Арсенова М. А. «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов» является полностью завершенным научным исследованием, обладает значительной научной новизной и перспективами дальнейшего развития. Основные результаты диссертации были представлены на 8 международных и всероссийских конференциях. По материалам работы опубликовано 8 научных статей, из которых 5 – в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, включая высокорейтинговые издания. Автореферат диссертации и опубликованные статьи полностью отражает основное содержание работы. Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений по направлениям исследований № 3, 6, 7.

Таким образом, диссертационная работа Арсенова М. А. «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, описанным в п.п. 9-14 «Положения о

присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 в действующей редакции, а ее автор Арсенов Михаил Анатольевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент

заведующий лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
доктор химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения
Борщев Олег Валентинович
Тел.: +7(495)332-58-97
Email: borshchev@ispm.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук

Почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Телефон организации: +7 (495) 335-91-00

Адрес электронной почты организации: getmanovaev@ispm.ru

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники Борщева Олега Валентиновича удостоверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, кандидат химических наук

Гетманова Елена Васильевна «06» ноября 2025 г