

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«31» мая 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов» выполнена Арсеновым Михаилом Анатольевичем в Лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертационной работы Арсенов Михаил Анатольевич обучался в очной аспирантуре (2021-2025 г.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук и работал в лаборатории π -комплексов переходных металлов в должности младшего научного сотрудника (2021-2024 г.). В настоящее время работает в Лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136) в должности младшего научного сотрудника (с 2024 г.). В 2021 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию специалиста.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2025 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, Логинов Дмитрий Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория π -комплексов переходных металлов (№102), ведущий научный сотрудник.

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102), лаборатории металлоорганических соединений (№101), лаборатории эффективного катализа (№103) и лаборатории функциональных элементоорганических соединений (№133).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

м.н.с. Васильев К.А.:

Вопрос: С чем связано различное влияние агрегации на фотофизические свойства изокумарина и тетрафенилнафталина со сложноэфирной группой?

Ответ: Различие в их свойствах обусловлено тем, что в случае изокумарина, по-видимому, в образующихся агрегатах молекулы упакованы таким образом, что внутримолекулярное вращение, являющееся основной причиной безызлучательных потерь энергии, становится затруднительно. В то же время для производного нафталина наблюдается эффект тушения люминесценции, характерный для многих полиароматических люминофоров, основным излучательным переходом в которых является переход π - π типа. В данном случае при агрегации образуется плотная укладка молекул за счет π - π стэкинга, что приводит к образованию дополнительных безызлучательных путей релаксации.

д.х.н. Муратов Д.В.:

Вопрос: Почему низкие значения $\Delta E_{ST} < 0.1$ эВ являются необходимым условием для проявления TADF-эффекта?

Ответ: Поскольку при электровозбуждении молекулы переходят в синглетные и триплетные возбужденные состояния в соотношении 1 к 3, а триплет-синглетные переходы являются запрещенными и, следовательно, испускание возможно только из синглетного состояния, снижение разницы в энергиях между первым синглетным и триплетным возбужденными состояниями необходимо для обеспечения обратной интеркомбинационной конверсии, позволяющей эффективно задействовать все экситоны в излучательных процессах.

к.х.н. Виноградов М.М.:

Вопрос: Может ли природа исходного алкина влиять на фотофизические свойства образующихся изокумарин-замещенных изохинолиниевых солей? А также возможно ли введение двух различных алкинов в одну молекулу?

Ответ: Заместители при тройной связи алкина в результате протекания тандемной реакции аннелирования включаются в состав как изохинолиновой, так и изокумариновой части молекулы, и, следовательно, влияют на энергии и локализацию граничных орбиталей всей молекулы, что в свою очередь определяет ее фотофизические свойства. При этом последовательное введение двух различных алкинов в данную тандемную реакцию действительно потенциально возможно, поскольку образование изокумаринового каркаса происходит быстрее.

д.х.н. Перекалин Д.С.:

Вопрос: Можно ли для синтеза нафталинов со сложноэфирной группой в положении 6 вместо С-Н активации/аннелирования эфира терефталевой кислоты использовать реакцию С-Н активации метилбензоата без направляющей группы при катализе комплексом $[\text{CpRhI}_2]_n$?

Ответ: Такой подход действительно может быть реализован. Однако его основным недостатком является необходимость использования метилбензоата в большом избытке, а именно в качестве растворителя, что в том числе приводит к дополнительным трудностям при выделении целевого продукта.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Арсенова М.А. затрагивает актуальные проблемы в металлоорганической химии и катализа. Работа направлена на разработку эффективных металл-катализируемых подходов к синтезу органических люминофоров на основе производных изокумарина. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов и выводы не вызывают сомнений.

Научная новизна и практическая ценность работы заключаются в следующем:

1) Установлена взаимосвязь различных факторов (структура катализатора, природа растворителя, окислителя и субстратов, а также условия реакции) с селективностью и эффективностью реакции C-H активации/аннелирования арилкарбоновых кислот с алкинами.

2) Разработаны эффективные подходы к синтезу несимметричных пираноноизокумаринов и окта-замещенных антраценов из доступной терефталевой кислоты.

3) Впервые получены изокумарин-замещенные изохинолиниевые соли, как потенциальные донорно-акцепторные системы для последующего использования в создании TADF-эмиттеров, в которых изокумарин выступает в качестве донорного фрагмента.

4) Для изокумаринов впервые установлена взаимосвязь между геометрией синглетного возбужденного состояния (полученной с помощью DFT-расчетов) и эффективностью люминесценции.

Теоретическая значимость работы обусловлена определением взаимосвязи строения производных изокумарина с их фотофизическими свойствами. Было показано, что квантово-химические расчеты позволяют предсказывать безызлучательные потери энергии в изокумарилах. На основе этих закономерностей были предсказаны и показаны возможные эффективные пути модификации изокумаринов с целью улучшения их фотофизических свойств.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе доступных исходных соединений были разработаны эффективные синтетические подходы к получению различных классов фотоактивных органических соединений, в том числе изокумаринов, замещенных нафталинов, несимметричных пираноноизокумаринов и окта-замещенных антраценов, а также изокумарин-замещенных изохинолиниевых катионов, которые обладают высокими квантовыми выходами люминесценции и проявляют эффект агрегационно-индуцируемой эмиссии (AIE), что делает их перспективными объектами для последующего применения в органической фотонике и оптоэлектронике.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, изучении фотофизических свойств полученных соединений, а также в анализе и подготовке к публикации полученных результатов.

Основное содержание работы отражено в 8 статьях, опубликованных в международных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК и 8 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертация «Каталитические подходы к синтезу органических люминофоров на основе изокумаринов» Арсенова Михаила Анатольевича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории π -комплексов переходных металлов №102, лаборатории металлоорганических соединений №101, лаборатории эффективного катализа №103 и лаборатории функциональных

элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН с участием 4 Членов диссертационного совета 24.1.161.01 от 26.05.2025 г.

На заседании присутствовало 13 человек:

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), д.х.н. Чусов Д.А. (член совета), к.х.н. Виноградов М.М., к.х.н. Потоцкий Р.А., к.х.н. Афанасьев О.И., к.х.н. Антонова А.С., к.х.н. Балагурова Е.В., н.с. Шульпина Л.С., м.н.с. Колос А.В., м.н.с. Васильев К.А.

Результаты голосования: «за» - 13 чел.; «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума: д.х.н. Перекалин Д.С.

Секретарь коллоквиума: к.х.н. Антонова А.С.

Дата: 27.05.2025

Подписи д.х.н. Перекалина Д.С. и к.х.н. Антоновой А.С. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН к.х.н. Гулакова Е.Н.

