

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **ТОКАРЕВА Сергея Дмитриевича** на тему **“Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и их металлокомплексов”**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

В последние десятилетия во всем мире интенсивно синтезируются и изучаются разнообразные органические соединения с целью их применения в качестве компонентов различных устройств, используемых в области электроники, оптики и сенсорного определения различных веществ. Устройства, работающие в этих областях, созданные на основе неорганических материалов, долговечны, отличаются быстродействием, однако имеют недостаточно хорошие механические свойства.

Важнейшим преимуществом электронных материалов, созданных на базе органических соединений, является возможность создания гибких и пластичных органических пленок, которые можно интегрировать в ткани, облицовочные покрытия, изогнутые поверхности и т.д.

Таким образом, одним из главных направлений, проводимых в настоящее время исследований, является поиск подходящих для использования в областях электроники, оптики и сенсорного определения органических материалов и установление для них зависимостей «структура-свойство».

Из огромного разнообразия свойств органических соединений можно выделить несколько ключевых, которые необходимы для решения задач электроники и оптики, а именно: подвижность электронов на уровне полупроводников, донорно-акцепторный характер структуры, интенсивное поглощение в видимой области, электрохимическая активность в доступной области потенциалов. Наиболее перспективными, с учётом необходимости наличия указанных свойств, считаются полигетероароматические соединения донорно-акцепторного типа, способные к самопроизвольной межмолекулярной организации, а в сочетании с донорными и акцепторными заместителями и гетероатомами – высокую степень делокализации электронов и низкую энергию электронных переходов. Добавление к органическому

компоненту катиона металла позволяет тонко настраивать свойства целевого материала.

Указанным требованиям замечательно удовлетворяют производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Как показано в обзоре литературы диссертации С.Д. Токарева, данный класс соединений, а также большой набор его металлокомплексов, широко изучается в последние годы в приложении к задачам электроники, оптики, медицинской химии и сенсорного определения различных веществ. Однако открывающийся набор перспективных оптоэлектронных свойств, особенно при получении металлокомплексов, так широк, что задача полного исследования этого класса соединений далека от завершения. В связи с этим очевидно, что диссертационная работа С.Д. Токарева, посвященная синтезу, изучению физико-химических свойств новых производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов, а также расширение знаний о зависимости «структура-свойство», безусловно является актуальным исследованием, носящим как фундаментальный, так и прикладной характер. Поставленные в работе задачи хорошо обоснованы.

Диссертационная работа, изложенная на 207 страницах построена традиционно и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитированной литературы (254 ссылки) и приложения. Работа хорошо иллюстрирована 52 схемами, 147 рисунками и 18 таблицами.

Обзор литературы, в соответствие с современными направлениями исследований производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов, состоит из 3 частей. Первая часть посвящена синтезу, физико-химическим свойствам и применению арил-замещенных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Во втором разделе представлены комплексы с различными металлами за исключением Ru(II). В третьем разделе проанализированы физико-химические свойства, обуславливающие применение полипиридиновых и полифенантролиновых рутениевых (II)

комплексов с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов в качестве основных лигандов. Анализ литературы, проведённый диссертантом, показал, что несмотря на большой объем уже проведенных исследований, проблема установления зависимости физико-химических свойств от структуры для указанного класса соединений всё ещё продолжает оставаться актуальной.

С.Д. Токарев провёл в большом объёме собственные исследования в соответствии с целью работы и поставленные задачи сумел успешно выполнить.

Рассматривая **научную новизну** диссертации можно выделить следующие результаты.

- Предложен ряд новых производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов, на основе которых были получены комплексы с различными по природе металлами ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ), определен их состав и оценена термодинамическая устойчивость.

- Синтезирована серия новых тиофен-содержащих красителей, которые при добавлении в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах улучшает их светоизлучающие характеристики.

- Впервые подробно исследовано самопроизвольное восстановление  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$  в составе комплекса с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы арильного фрагмента лиганда на центральный катион  $\text{Cu(II)}$ , с восстановлением  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ . Получена система, в которой одновременно стабильны как  $\text{Cu(I)}$ , так и  $\text{Cu(II)}$ , представляющая интерес с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические структуры и окислительно-восстановительные процессы.

- Установлено, что  $\text{Ru(II)}$  комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина при действии видимого света демонстрируют

фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую оксидную матрицу, что приводит к росту проводимости. Показано, что такие гибридные материалы способны эффективно выступать активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

**Практическая значимость** диссертационной работы С.Д. Токарева очевидна. Введение полученных автором тиофен-содержащих красителей донорно-акцепторного строения в полимерный слой повышает его проводимость, а использование полученных полимерных композитов в качестве транспортного слоя полимерного светодиода улучшает характеристики светимости устройства. Полученные диссертантом гибридные материалы на основе комплексов Ru(II) показали себя эффективными чувствительными элементами газовых сенсоров, способных работать без термического нагрева при облучении видимым светом. Использование таких гибридов может снизить энергопотребление и габаритные размеры сенсорного устройства.

В целом, диссертационная работа С.Д. Токарева выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Особо следует отметить экспериментальное мастерство автора.

Каких-либо серьёзных претензий к представленной диссертации у оппонента нет. Однако, на стр. 67 диссертации указано, что синтезы соединений 11-13 "...проводились в условиях основного катализа в темноте, чтобы предотвратить образование Z-изомера." Возможно было бы указать, как эти реакции происходят на свету (преобладает образование какого-либо одного из изомеров и возможно ли их разделять, или реакции проводились в темноте на основании литературных данных). В порядке дискуссии можно заметить, что в работе следовало бы, хотя бы кратко, указать, чем обусловлен выбор в качестве металлов-комплексобразователей катионов  $Fe^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ , можно ли использовать другие металлы, например, Ni.

В экспериментальной части есть неточности при описании спектров ЯМР  $^1H$ , например, на стр.122 для 1,10-фенантролин-5,6-диона (23), сигналы

протонов при 8.52 и 9.13 м.д. следует описывать как “дд”, поскольку приводятся по две КССВ, однако они представлены как простые дублеты.

Совершенно очевидно, что эти замечания не имеют серьёзного характера и не влияют на общую высокую оценку работы, которая вносит важный вклад в химию имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их комплексов с металлами.

Достоверность полученных в работе результатов сомнений не вызывает, все выводы чётко обоснованы. Для идентификации соединений и исследования их физико-химических свойств диссертант использовал комплекс современных физико-химических методов анализа: спектроскопию ЯМР, в том числе двумерную, масс-спектрометрию, элементный анализ, УФ-спектроскопию, стационарную и времязрешенную флуоресцентную спектроскопию, РФЭС, MIS-CELIV для измерения подвижности зарядов, квантово-химические расчеты и т.д.

Автореферат и публикации автора в полной мере отражают результаты, представленные в диссертации.

Диссертация хорошо оформлена, написана хорошим языком. Количество неудачных выражений и опечаток незначительно.

В целом же диссертационная работа С.Д. Токарева охватывает области как элементоорганической, так и физической химии, и, по мнению оппонента, её защита по двум специальностям вполне обоснована.

Таким образом, учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что диссертационная работа С.Д. Токарева “Синтез, физико-химические характеристики и фотоиндуцированные внутримолекулярные процессы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина и их металлокомплексов” полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени

кандидата химических наук, полностью соответствует паспортам специальностей ВАК 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия и является научно-квалификационной работой, а ее автор, ТОКАРЕВ Сергей Дмитриевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории карбоциклических  
соединений ИОХ РАН  
доктор химических наук



Баранин Сергей Викторович

Почтовый адрес: 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект, д.47  
Телефон: +7(499)1358951. Адрес электронной почты: svbar@ioc.ac.ru  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Подпись д.х.н. С.В. Баранина заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН  
кандидат химических наук  
20 ноября 2019 г.



И.К. Коршевец