

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Казина Никиты Андреевича «Электрофильная функционализация индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Казина Никиты Андреевича представляет собой серьезное научное исследование в области синтетической органической химии, посвященное изучению химических свойств индоло[3,2-*b*]/[3,2-*a*]карбазолов и измерению фотофизических характеристик новых производных этих гетероциклов, представляющих интерес в качестве материалов для органической фотовольтаики. Получение широкого ряда соединений с каркасом индоло[3,2-*b*]/[3,2-*a*]карбазолов было достигнуто благодаря модификации методов получения исходных соединений и разработке условий проведения реакций электрофильного замещения в исходных индоло[3,2-*b*]карбазолах и индоло[3,2-*a*]карбазолах, таких как формилирование, ацилирование, галогенирование и нитрование. Повышенный интерес к замещенным индолокарбазолам вызван тем, что они, обладая высокой химической стабильностью, оказались эффективными в роли фото- и электроактивных компонентов для устройств органической электроники, что нашло отражение в большом количестве публикаций, посвященных исследованию их фотофизических свойств и имеющих прикладную направленность. В связи с этим диссертация Казина Н.А. представляется актуальной, а полученные результаты, безусловно, представляют большой научный и практический интерес.

Диссертационная работа объемом 161 страница построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, насчитывающего 142 ссылки. Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Литературный обзор (33 стр.) посвящен рассмотрению имеющихся данных по синтезу и химическим свойствам всех известных пяти классов индолокарбазолов. Более половины обзора занимает материал по индоло[3,2-*b*]карбазолам, что вполне оправданно, так как представители именно этого класса индолокарбазолов оказались наиболее доступными, а следовательно, и наиболее широко изученными соединениями.

В главе 2, которая состоит из 7 разделов, представлены основные научные результаты, полученные Казиним Н.А. в процессе выполнения диссертационной работы. При ознакомлении с материалами этой главы становится ясно, что работа состоит из трех блоков, из которых самый большой посвящен индоло[3,2-*b*]карбазолам. Индоло[3,2-*a*]карбазольная система представлена только 5,12-диалкил-6,7-диарилиндо[3,2-*a*]карбазолами, из которых по

сравнению с индоло[3,2-*b*]карбазолами был получен менее широкий ряд новых производных. Заключительная часть исследования посвящена изучению фотофизических и электрохимических свойств поликонденсированных индолокарбазолов, что является логичным завершением данной работы.

Анализ полученных результатов показывает, что научная новизна работы связана не столько с синтезом исходных индоло[3,2-*b*]/[3,2-*a*]карбазолов (проведена лишь оптимизация описанных в литературе синтетических подходов), сколько с дальнейшими трансформациями этих гетероциклов, которые обеспечиваются за счет предварительного введения в их молекулы ацетильной, 2-иодбензоильной и формильной групп, а также путем нитрования и бромирования.

Окисление ацетильных производных индоло[3,2-*b*]карбазола диоксидом селена приводит к образованию арилглиокселей, последующая обработка которых *o*-фенилендиамином и 2,3-диаминонафталином в среде уксусной кислоты позволила ввести в скелет индолокарбазола хиноксалиновый и бензо[*g*]хиноксалиновый фрагменты. Кроме того, обработка исходных ацетилпроизводных реагентом Вильсмейера привела к трансформации ацетильной группы в остаток β-хлоракролеина, который при обработке алкилтиогликолятами по Фиссельману был превращен в тиофеновый цикл. С помощью димера 1-меркаптоацетона был осуществлен также синтез ацетилтиенильных производных, которые далее были опять превращены в β-хлоракролеины и затем в индолокарбазолы с двумя 2,2'-бителиофеновыми заместителями. Показано, что данная стратегия по «наращиванию» тиофеновых фрагментов может быть применена и для синтеза более длинных тиофеновых цепочек. Для синтеза флуоренон- и флуорен-аннелированных производных использовались 2-иодбензоил-замещенные индоло[3,2-*b*]карбазолы, которые затем были введены в реакцию Pd-катализируемого внутримолекулярного C–N арилирования.

Формилирование по Ричи с использованием 1,1-дихлорметилметилового эфира в присутствии SnCl₄ в дихлорметане позволило диссертанту получить как моно-, так и диформильные производные индоло[3,2-*b*]карбазола, из которых через стадию образования альдоксимов были синтезированы нитрилы, а при взаимодействии с 2-аминотиофенолом – бензотиазольные производные. Показано также, что нитрование индолокарбазолов, содержащих ароматические заместители в положениях C-6 и C-12, и таковых не содержащих, с последующим восстановлением нитрогруппы до аминогруппы, и нуклеофильное замещение нитрогруппы открывают новые возможности для модификации индоло[3,2-*b*]карбазолов, в частности, для введения в этот скелет остатков карбазола и индола.

Исследование в области индоло[3,2-*a*]карбазолов ограничивается только их наиболее доступными 6,7-диарильными производными, полученными при конденсации индолов с *n*-

замещенными бензилами. Химические свойства этих соединений имеют существенные сходства со свойствами индоло[3,2-*b*]карбазолов, благодаря чему удалось получить их формильные, дицианометиленовые, ацетильные и оксалильные замещенные, последние из которых были использованы для введения в индоло[3,2-*a*]карбазольную систему хиноксалинового и бензо[*g*]хиноксалинового фрагментов.

Поскольку диссертация Казина Н.А. имеет явно прикладную направленность, заключительная часть исследования посвящена фотофизическим и электрохимическим свойствам индолокарбазолов. При этом были изучены основные фотофизические свойства широкого ряда неизвестных ранее производных индоло[3,2-*b*]/[3,2-*a*]карбазолов и обнаружено, что среди них имеются соединения, потенциально обладающие полупроводниковыми свойствами.

Глава 3 включает экспериментальную часть работы и содержит описание методов синтеза и характеристики всех вновь полученных соединений. Все методики, спектральные и аналитические данные оформлены аккуратно, в одном стиле и тщательно выверены. Строение всех синтезированных соединений подтверждено спектральными методами и РСА, а их чистота контролировалась данными элементного анализа. Автор хорошо владеет современными методами установления структуры сложных органических молекул и правильно трактует полученные экспериментальные данные.

В целом, Казин Н.А. внес значительный вклад в химию индолокарбазолов, обогатив ее как в синтетическом, так и прикладном аспекте, а его кандидатская диссертация представляет собой интересную и доброту выполненную экспериментальную работу в этой области органической химии. По ее результатам опубликованы 9 статей в высокорейтинговых журналах, из которых 6 статей цитируются в обзоре шведских химиков по индолокарбазолам, опубликованном в *Chem. Rev.* в 2018 году, что свидетельствует о заметном вкладе диссертанта в мировую науку.

Обсуждение результатов написано грамотно и профессионально, а сама работа оформлена тщательно и аккуратно. Однако, ряд замечаний все же имеется: в заголовках точки не ставятся; в тексте обсуждения не упомянуты соединения **44**; в автореферате в схеме 29 имеется опечатка в структуре **49**.

В процессе ознакомления с диссертацией возникли следующие вопросы:

1) Чем объясняется тот факт, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, имеющие в положениях 6 и 12 ароматические заместители с высокодонорными группами, ацилируются только по индольному фрагменту?

2) При восстановлении нитропроизводных металлическим цинком в присутствии соляной кислоты образуются ароматические амины, для которых по причине низкой стабильности свободных оснований не удалось получить аналитически чистые образцы и проблема была

решена через фталильные производные. В связи с этим возникают вопросы: а соли ароматических аминов также нестабильны, как и свободные основания? Была ли сделана попытка снятия фталильной защиты с последующими реакциями по аминогруппе?

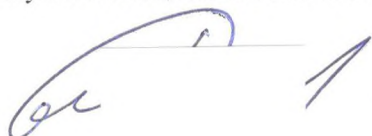
3) Какое количество ранее неописанных соединений было синтезировано в ходе работы над диссертацией?

4) Были ли найдены в ходе работы реакции, не типичные для индолокарбазолов?

В заключение следует отметить, что диссертационная работа Казина Н. А. представляет несомненный интерес для химиков-органиков, работающих в области поликонденсированных гетероциклических соединений с полезными фотофизическими свойствами. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание работы, которая вносит весомый вклад в химию индолокарбазолов и хорошо апробирована. Считаю, что представленная работа «Электрофильная функционализация индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов» представляет собой законченное исследование, соответствует специальности 1.4.3 – Органическая химия и отрасли химических наук и требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Казин Никита Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Согласен на размещение своих персональных данных в документах диссертационного совета УрФУ 1.4.03.09 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Зав. кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений
Института естественных наук и математики
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия»,



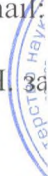
Сосновских Вячеслав Яковлевич

21 ноября 2022 г.

Почтовый адрес: Россия, 620138,
тел. 8(343)261-68-24; e-mail: cas@urfu.ru

Челябинск, пр. Ленина, 51
cas@urfu.ru

Подпись Сосновских В.Я.



Начальник
ОООД ИЕНИМ
Фалько НВ