

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию **Казина Никиты Андреевича**
«ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ
ИНДОЛО[3,2-*a*]КАРБАЗОЛОВ И ИНДОЛО[3,2-
***b*]КАРБАЗОЛОВ»,** представленную на соискание степени
кандидата

химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Индоло[3,2-*b*]карбазол и его производные достаточно широко описаны в литературе в качестве рабочих компонентов для эффективных устройств органической электроники и базовой субструктуры для органических полупроводников благодаря проявлению различных ценных оптических и электронных свойств в сочетании с высокой термической, фото- и электрохимической стабильностью. Однако, несмотря на обширный круг описанных методов получения индоло[3,2-*b*]карбазолов, содержащих необходимые заместители в нужных положениях, использование большинства из них ограничено применением дорогостоящих и малодоступных реагентов. В связи с этим диссертационная работа Казина Никиты Андреевича, посвященная разработке методов функционализации уже готового остова индоло[3,2-*b*]карбазола, а также систематическому изучению реакционной способности полученных соединений, несомненно, является **актуальной**.

Представленная на отзыв диссертационная работа построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), обсуждения результатов (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы, насчитывающего 142 источника. Работа изложена на 161 страницах машинописного текста и включает 17 рисунков, 93 схемы и 4 таблицы.

Во **введении** автором приводится обоснование актуальности направления исследования, обозначается её цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В соответствии с поставленными задачами диссертантом был представлен литературный обзор на тему «Синтез и химические свойства индолокарбазолов». В данном литературном обзоре подробно рассмотрены методы синтеза всех известных пяти классов индолокарбазолов, а также

способы модификации каркаса индоло[3,2-*b*]карбазола и получение материалов для органической электроники на их основе. Следует отметить, что диссертант удачно структурировал литературный обзор, логичны разделы, в которых нашли отражение современные исследования в этих областях. В заключительной части литературного обзора автором приводятся главные факторы, обуславливающие интерес к разработке общих синтетических подходов к модификации уже готовых каркасов индоло[3,2-*b*]карбазолов, а также индоло[3,2-*a*]карбазолов с целью увеличения синтетической доступности получаемых производных.

Вторая глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных диссертантом результатов. Автором диссертации разработаны препаративные методы синтеза широкого ряда новых производных 6,12-ди(гет)арилиндоло[3,2-*b*]карбазола и 6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола. Диссертантом впервые осуществлена модификация каркасов индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола посредством реакций формилирования, ацилирования, галогенирования, нитрования. При этом было обнаружено, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, имеющие ароматические заместители в центральном бензольном ядре (положения 6 и 12), дают продукты электрофильного замещения по положениям 2 и 8 (формил-, ацетил- и нитропроизводные), при этом электрофильное замещение в ароматических заместителях не наблюдается. При изучении реакций нитрования индоло[3,2-*b*]карбазолов было показано, что индоло[3,2-*b*]карбазолы, не имеющие ароматических заместителей в 6 и 12 положениях, ступенчато и региоселективно нитруются, давая 6-нитро, затем 6,12-динитропроизводные, в то время как дальнейшее нитрование происходит с потерей региоселективности вхождения нитрогрупп. Исследование реакций формилирования и ацетилирования показало возможность прямого получения 2,9-диформил- и диацетил-6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазолов. В результате исследования реакционной способности полученных формил-, ацетил-, галоген- и нитропроизводных индолокарбазолов обоих классов автором показана возможность дальнейших синтетических трансформаций с образованием новых гетероциклических систем.

Таким образом, **научная новизна** выполненных исследований и **теоретическая значимость** полученных результатов не вызывают сомнения и

однозначно свидетельствуют о высоком уровне выполненной диссертационной работы.

Диссертант представил также большое количество данных по испытанию фотофизических характеристик (поглощение, испускание, фотолюминесценция) новых функциональных производных обоих классов индолокарбазолов. Обнаружено, что среди них имеются соединения, потенциально обладающие полупроводниковыми свойствами с шириной оптической запрещенной зоны около трёх электрон-вольт. Полученная в данной диссертационной работе информация чрезвычайно важна с точки зрения **практической значимости**, поскольку обнаружение фотофизических свойств соединений открывает широкие возможности для создания различных устройств органической фотовольтаики.

Экспериментальная часть работы, включающая методики синтеза новых соединений и описание их физико-химических данных, изложена в третьей главе диссертационной работы.

Обобщение полученных результатов в виде семи **обоснованных выводов** и перспективы дальнейшей разработки темы исследования отражены в заключении диссертационной работы.

Обоснованность выводов, а также достоверность полученных результатов основана на широком применении современных физико-химических методов (спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ГХ-МС и элементного анализа); в ряде случаев структура ключевых соединений подтверждена данными рентгеноструктурного анализа (РСА). Методики изложены в доступной форме и позволяют при необходимости воспроизвести эксперимент.

Основное содержание диссертационного исследования изложено в виде 11 статей, реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ и докладывалось на 2 научных конференциях различного уровня. Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения, полностью отражает содержание диссертации. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Казина Никиты Андреевича можно отметить, что все поставленные задачи выполнены, соответственно, цели достигнуты.

К представленной на отзыв работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Не проводилась ли автором оценка возможных направлений циклизации субстратов **18** с помощью квантово-химических расчетов?
2. Схема 2.15 (стр. 57 дисс., стр. 12 автореф.) – не пробовал ли диссертант добавлять 1.3 эквивалента ацетилнитрата порционно, например, в течение нескольких часов, для увеличения выхода реакции при получении моонитропроизводных **26**?
3. В тексте не описывается, что является побочными продуктами в случае получения соединений **33** (выход 56-60%), не происходит ли при этом образования продуктов моонитрования или же реакция, как и в случае получения продуктов моонитрования **26**, протекает не до конца?
4. Схема 2.18 (стр. 59 дисс., стр. 13 автореф.) – в тексте не обсуждается, с чем связано снижение выхода продуктов реакции **31** при увеличении длины алкильной цепи.
5. На схеме 2.20 (стр. 64 дисс.) и в тексте обсуждения не описано, в каком соотношении реагентов проводилась реакция и чем обусловлен выбор такого соотношения реагентов.
6. В работе имеется ряд орфографических опечаток и недочетов, так на схеме 2.22 диссертации (схема 25 автореферата) отсутствуют выходы продуктов.

Однако, эти замечания не снижают высокой теоретической и практической значимости диссертационной работы. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Результаты диссертационной работы Казина Н.А. представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области органической химии, и могут быть использованы в таких научных учреждениях как МГУ им. М.В.Ломоносова, Новосибирский государственный университет, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, а также многими другими организациями.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Казина Никиты Андреевича «ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ИНДОЛО[3,2-а]КАРБАЗОЛОВ И ИНДОЛО[3,2-б]КАРБАЗОЛОВ»

представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития области органической химии, связанной с разработкой методов функционализации индоло[3,2-*b*]карбазолов и индоло[3,2-*a*]карбазолов и систематическим изучением их химических свойств, а также и открывает новые пути конструирования органических молекул с практически важными свойствами.

Таким образом, диссертационная работа Казина Никиты Андреевича по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-11 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор – Казин Никита Андреевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Чугунова Елена Александровна

доктор химических наук, 1.4.3. Органическая химия,
старший научный сотрудник лаборатории элементоорганической химии им.
А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
e-mail: chugunova.e.a@gmail.com; Тел. (843)272-73-24

03 ноября 2022 г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.
Тел.: (843) 273-93-65, факс: (843) 273-18-72; e-mail: arbuzov@iopc.ru; сайт: <http://www.iopc.ru/>

