

## ОТЗЫВ

официального оппонента Слободинюк Дарьи Геннадьевны на диссертацию Казина Никиты Андреевича на тему «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

Разработка принципов молекулярного дизайна органических  $\pi$ -сопряженных систем является основополагающим аспектом в области создания материалов для органической электроники. В последнее время данная отрасль науки и техники, находящаяся на стыке химии, физики и наук о материалах, является одной из бурно развивающихся. Производные индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола являются перспективными материалами для использования в качестве основы функциональных слоев органической электроники, поскольку совмещают высокую термическую и электрохимическую стабильность с обширными синтетическими возможностями создания различных химических структур, что позволяет настраивать свойства материала с целью его дальнейшего практического применения. На сегодняшний день известные методики построения индоло[3,2-*b*]карбазольных и индоло[3,2-*a*]карбазольных каркасов ограничены предварительной модификацией исходных субстратов, что значительно сказывается на конечной стоимости получаемых материалов. Реализованная идея методов функционализации остовов индолокарбазолов, включающих систематическое исследование их реакционной способности, безусловно, доказывает высокую *актуальность* проделанной работы.

*Целью* рецензируемой научной работы было изучение химических свойств 6,12-ди(гет)арил-5,11-дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолов и 6,7-диарил-5,12-дигидроиндоло[3,2-*a*]карбазолов, содержащих алифатические заместители при атомах азота, разработка новых подходов к синтезу ранее неизвестных производных указанных структур и измерение базовых

фотофизических характеристик субстратов, представляющих потенциальный интерес в качестве материалов органической фотовольтаики. Таким образом, представленная работа направлена на решение как фундаментальных, так и прикладных научных проблем.

Диссертационная работа изложена классическим образом. Она состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), результатов и обсуждения (Глава 2), экспериментальной части (Глава 3), заключения, списка сокращений и списка используемой литературы. Работа изложена на 161 странице и включает 93 схемы, 4 таблицы, 17 рисунков и 142 ссылки.

Во *введении* обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная и практическая значимость, описаны методология и методы диссертационного исследования, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

*Литературный обзор* охватывает колоссальный объем исследований в области синтеза пяти классов индолокарбазолов, проводимых за последнее время. Обзор структурирован в соответствии с разработанностью синтетических методов построения каркасов того или иного класса индолокарбазолов, а также согласно возможности их использования в качестве активных материалов для изделий органической электроники. Значительная часть литературного обзора посвящена синтезу, способам модификации, а также применению в качестве рабочих компонентов устройств органической электроники индоло[3,2-*b*]карбазола. Также особое внимание акцентировано на способах синтеза индоло[3,2-*a*]карбазола, производные которого также доказали свою эффективность при их использовании в качестве фото- и электроактивных материалов различных электронных устройств. Заключительная часть обзора содержит данные по синтезу индоло[2,3-*a*]карбазолов, индоло[2,3-*b*]карбазолов и индоло[2,3-*c*]карбазолов, представляющих интерес, главным образом, для медицинской

химии. Анализ литературного обзора логически обосновывает основные цели и направления представленной работы.

В разделе *Результаты и обсуждения* представлены собственные исследования автора в области органического синтеза производных индоло[3,2-*b*]карбазолов и индоло[3,2-*a*]карбазолов и в изучении их реакционной способности. Кроме того, для некоторых представителей индолокарбазолов описаны их фотофизические свойства.

В *Экспериментальной части* диссертационного исследования приведены методики синтеза, спектральные характеристики новых соединений, что подтверждает большой объем синтетической работы, выполненной соискателем. Строение выделенных автором веществ подтверждено методами ЯМР, ИК, масс-спектрологии, а также элементным и рентгеноструктурным анализом.

В *заключении* приведены основные результаты работы и выводы.

*Достоверность полученных результатов* обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования структур органических соединений, включающих ЯМР, ИК- и масс-спектрологию, рентгеноструктурный и элементный анализ.

Следует отметить *высокую научную новизну и теоретическую значимость* диссертационной работы, в которой продемонстрированы эффективные подходы к модификации каркасов индоло[3,2-*b*]карбазола и индоло[3,2-*a*]карбазола посредством реакций формилирования, ацилирования, галогенирования, нитрования с последующими синтетическими трансформациями производных индолокарбазолов. Стоит подчеркнуть, что изучение реакционной способности двух классов индолокарбазолов проводили с учетом варьирования широкого набора (гет)арильных и алкильных заместителей. Несомненным достоинством проделанной синтетической работы является оптимизация практически всех использованных методик. Кроме того, результаты работы позволили установить основные направления атаки электрофильного агента в случае



наличия, либо отсутствия ароматических заместителей в центральном бензольном кольце индоло[3,2-*b*]карбазолов. Важной частью работы с точки зрения *практического значения* являлась разработка методов синтеза широкого ряда новых производных 6,12-ди(гет)арилиндоло[3,2-*b*]карбазола и 6,7-диарилиндоло[3,2-*a*]карбазола, содержащих в своей структуре фрагменты тиофена, би- и тертиофена, бензо[*d*]тиазола, хиноксалина и бензо[*g*]хиноксалина, флуоренона и флуорена, и детальное исследование их фотофизических свойств.

Диссертационная работа Казина Никиты Андреевича содержит незначительное количество опечаток. Основные замечания касаются спутанной нумерации. Например, на стр. 35 в тексте «...Кросс-сочетание по Стилле двух индольных фрагментов L176 и L177 приводит к 2,2'-дииндолилу L158...» вместо **L158** должен быть **L178**. Согласно Схеме 1.62 на стр. 37 «...Например, индоло[2,3-*b*]карбазол-2,10-дикарбоновая кислота SR13668 L213 была предложена в качестве противоракового препарата...» должно быть указано соединение **L190** вместо **L213**. Перепутана нумерация в Схеме 2.11 на стр. 54 2-формил-ИКЗ обозначен как **22**, а в тексте **3b** «...Обработка субстрата 3b 1,1-дихлорметилметиловым эфиром в присутствии SnCl<sub>4</sub> (метод Рихе) в дихлорметане при охлаждении позволяет получить 2-формил-ИКЗ 3b и 2,8- диформил И[3,2-*b*]КЗ...» и др. Также, на стр. 77 название Рисунка 17 - «Спектры поглощения и фотолюминесценции соединений 46d,f,g (a) и 48b, 51b, 52b (б)» не совсем корректно, т.к. здесь отсутствуют спектры фотолюминесценции. Кроме того на Рисунке 17b отсутствует спектр поглощения соединения 48b.

В процессе ознакомления с работой возникли следующие вопросы:

1. В литературном обзоре в разделе «Полимеры на основе индоло[3,2-*b*]карбазолов, применяемые в качестве рабочих компонентов устройств органической электроники» сделан акцент только на области поглощения соединений. С чем это связано?

2. Чем обусловлен выбор заместителей в случае алкилирования индоло[3,2-*b*]карбазолов и индоло[3,2-*a*]карбазолов? В первом случае целенаправленно использованы длинноцепные алкильные остатки (*n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-, *n*-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-, *n*-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>- и *n*-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-), во втором короткие алкильные цепи (Me-, Et-, *n*-Bu). Почему не использовались разветвленные структуры?
3. Почему при синтезе ацетильных производных тиафена 12а-с не были использованы вместо 5-диметил-2,5-дигидрокси-1,4-дитиана более коммерчески доступные реагенты - сульфид натрия с хлорацетоном?
4. Согласно данным <sup>1</sup>H ЯМР спектров производные β-хлоракролеина 9а-с представляют собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров. Наличие каких сигналов однозначно подтверждает это заключение?

Необходимо отметить, что замечания и вопросы носят лишь частный характер и нисколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Диссертационная работа Казина Никиты Андреевича на тему «Электрофильная функционализация индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для новых классов гетероциклических структур, для гетероциклической химии, для органической химии в целом.

По теме диссертации опубликовано 11 статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным Советом УрФУ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science, а также 3 тезиса докладов на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают результаты, представленные в диссертации.

Диссертационная работа Казина Никиты Андреевича «Электрофильная функционализация индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов» удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о

присуждении ученых степеней в УрФУ. Представленная работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия.

Автор диссертационного исследования «Электрофильная функционализация индоло[3,2-*a*]карбазолов и индоло[3,2-*b*]карбазолов», Казин Никита Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

Слободинюк Дарья Геннадьевна

Телефон: +79519568659, e-mail: [ivanovadg@gmail.com](mailto:ivanovadg@gmail.com), 614013, г.

Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

«25» ноября 2022 г.

Подпись к.х.н. Д.Г. Слободинюк удостоверяю

Ученый секретарь «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, кандидат технических наук



Чернова Галина Викторовна