

Директору Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского  
РАН

академику М.П. Егорову

Я, Стужин Павел Анатольевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Чмовжа Тимофея Николаевича на тему *«Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Стужин П.А.



## СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

По диссертации Чмовжа Тимофея Николаевича на тему *«Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия

<b>Ф.И.О.</b>	Стужин Павел Анатольевич
<b>Ученая степень</b>	Доктор химических наук
<b>Ученое звание</b>	Профессор
<b>Отрасль науки, по которой защищена диссертация</b>	02.00.03 - Органическая химия 02.00.04 - Физическая химия
<b>Полное наименование организации места работы</b>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»
<b>Должность</b>	Заведующий кафедрой органической химии, профессор
<b>Список публикаций по теме защищаемой диссертации за последние 5 лет (не более 15)</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. STUZHIN, P.A. Fluorinated Phthalocyanines and Their Analogues In: Fluorine in Heterocyclic Chemistry, Volume 1. 5-Membered Heterocycles and Macrocycles/ Edited by V. G. Nenajdenko. Heidelberg: Springer, 2014. P. 621-681.</li> <li>2. DONZELLO, M. P., ERCOLANI, C.; NOVAKOVA, V.; ZIMCIK, P.; STUZHIN, P.A. Tetrapyrazinoporphyrazines and Their Metal Derivatives. Part I: Synthesis and Basic Structural Information Coord. Chem. Rev. 2016, 309, 107-179.</li> <li>3. NOVAKOVA, V.; DONZELLO, M. P.; ERCOLANI, C.; ZIMCIK, P.; STUZHIN, P. A. Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical and other application related properties Coord. Chem. Reviews 2018, 361, 1-73.</li> <li>4. HAMDOSH, M.; SKVORTSOV, I. A.; MIKHAILOV, M. S.; PAKHOMOV, G. L.; STUZHIN, P. A. Perfluorinated subphthalocynine analogues containing fused 1,2,5-thiadiazole fragments J. Fluorine Chemistry, 2017, 204, 31-36.</li> <li>5. STUZHIN, P. A.; MALYASOVA, A. S.; SHEININ, V. B.; KOKAREVA, E.; TARAKANOV, P. A.; KOIFMAN, O. I. Acid-Base Properties of Tetrapyrazinoporphyrazines. 1. Deprotonation of Octaethyltetrapyrazinoporphyrazine in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, DMSO and pyridine. The Crucial Role of Water. Dyes and Pigments, 2017, 139, 509-516.</li> <li>6. IVANOVA, S. S.; MORYGANOVA, YU.; HAMDOSH, M.; KOIFMAN, O. I.; SAL'NIKOV, D. S.; STUZHIN, P. A. Phosphorus(V) Tetrapyrazinocorrolazines - First Corrolazine Derivative with Fused Heterocyclic Rings J. Porphyrins Phthalocyanines 2014, 18(10-11), 875-883.</li> <li>7. SVEC, J.; ZIMCIK, P.; NOVAKOVA, L.; RAKITIN, O. A.; AMELICHEV, S.; STUZHIN, P. A.; NOVAKOVA V. 1,2,5-Chalcogenodiazole-Annulated Tripyrazinoporphyrazines: Synthesis, Spectral Characteristics and Influence of the Heavy Atom Effect on their Photophysical Properties Eur. J. Inorganic Chemistry 2015, (3), 596-604.</li> </ol>



Стужин П.А.

Подпись П.А. Стужин  
 Ученый секретарь ИХТУ Кочет

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Чмовжа Тимофея Николаевича на тему

«Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия.

1,2,5-Халькогенадиазолы, некоторые представители которых известны более полувека, благодаря своему сильному электронному сродству в настоящее время активно исследуются как электроноакцепторные молекулы (блоки) при создании новых функциональных материалов – красители-сенситизаторы в фотовольтаических ячейках, жидкокристаллические и электролюминесцентные материалы. Конденсация 1,2,5-халькогенадиазольных фрагментов с другими акцепторными гетероциклами, варьирование атома халькогена позволяет изменять уровни граничных  $\pi$ -МО и подстраивать спектральные и редокс-свойства содержащих их соединений для достижения наибольшей эффективности в той или иной области применения. Представляемая работа, в которой поставлена задача разработки эффективных методов синтеза 3,4-пиридин и 4,5-пиридазин-аннелированных 1,2,5-халькогенадиазолов и красителей на их основе, является актуальным направлением в рамках тематики успешно развиваемой в ИОХ им. Н.Д. Зелинского в лаборатории проф. О.А.Ракитина. До сих пор методы синтеза ключевых 4,7-дигалогензамещенных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и =[3,4-*d*]пиридазинов оставались малоразработанными. Введение атомов галогена как активных центров в аннелированные пиридиновые и пиридазиновые фрагменты может позволить проводить направленный дизайн сложных красителей, которые могут применяться при разработке светопреобразующих и других систем.

В этой связи работа Т.Н. Чмовжа, в которой рассмотрена стратегия синтеза, предложены эффективные препаративные методики получения красителей на основе [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и =[3,4-*d*]пиридазинов, а также и изучены их спектральные и электрохимические свойства, а также определены некоторые характеристики прототипов ФВЯ на их основе несомненно **актуальна**.

Данная диссертационная работа выполнялась при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда, что подтверждает новизну и актуальность решаемых в диссертации задач.

Диссертационная работа Т. Н. Чмовжа представлена на 207 страницах и состоит из Введения, Обзора литературы, обсуждения результатов, Экспериментальной части,

Выводов, Списка литературы (303 наименования). В ней имеются 24 таблицы, 17 рисунков, а также 112 Схем, иллюстрирующих химические превращения.

*Первая глава* диссертации (52 стр.) представляет собой обзор литературы, в котором проанализированы известные подходы к получению 4,7-дигалогензамещенных 2,1,3-бензо(окса\тия\селена)диазолов, а также 3,4-пиридин-аннелированных 1,2,5-(тия\селена)диазолов. Рассмотрены также примеры последующей функционализации бензольных и пиридиновых колец в этих соединениях с использованием различных реакций кросс-сочетания (по Сузуки, Стиле, Сногашире, Хеку, Негиши, Бухвальду-Хартвигу, Ульману и Мияуре). Проведённый автором анализ исчерпывающе охватывает исследования по данной тематике, опубликованные с 1964 по 2018 гг (231 источник), что позволило выбрать оптимальные подходы к решению поставленных в работе синтетических задач по получению дизамещенных 3,4-пиридин- и 4,5-пиридазин-аннелированных 1,2,5-(тия\селена)диазолов. В 3-м разделе литобзора представлены имеющиеся данные по синтезу и изучению фотосенсибилизаторов для солнечных ячеек, которые содержат в качестве акцепторов фрагменты 2,1,3-бензо(окса\тия\селена)диазолов, а также 1,2,5-тиадиазоло[3,4-с]пиридина. При этом отмечен ряд структурных факторов, имеющих определяющее влияние для повышения эффективности таких фотосенсибилизаторов. Представленный обзор литературы свидетельствует о хорошем знании автором диссертации литературы по теме исследования и помогает объективно оценить новизну уровня достигнутых в диссертации новых результатов. Проведенный анализ позволил автору предположить наиболее перспективные структуры фотосенсибилизаторов с различными донорными и акцепторными фрагментами на основе 3,4-пиридин- и 4,5-пиридазин-аннелированных 1,2,5-халькогенадиазолов для применения в солнечных ячейках и разработать эффективные пути их синтеза.

*Во второй главе* диссертации (60 стр.), состоящей из трёх подразделов обсуждаются полученные в диссертационной работе результаты. В *разделе 2.1* представлены разработки автора в области синтеза дигалогензамещённых 3,4-пиридин-аннелированных 1,2,5-(окса\селена)диазолов и пиридазин-аннелированных 1,2,5-(окса\тия\селена)диазолов. Предложен эффективный способ синтеза ранее неизвестного 3,4-пиридин-аннелированного 1,2,5-оксадиазола, который, однако, ввиду его неустойчивости не удалось прогалогенировать. Было проведена большая работа по поиску путей синтеза 4,7-дигалогензамещенных пиридазинофуранов, был впервые получен нестабильный 4,7-дихлор[1,2,5]оксадиаоло[3,4-*d*]пиридазин. Разработан эффективный метод получения 4,7-дибром[1,2,5]тиадиаоло[3,4-*d*]пиридазина из доступного диаминоалеодинитрила. Был осуществлен успешный синтез неизвестного ранее 5,6-дигидро[1,2,5]селена-

диазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона, который не удалось далее превратить в дигалогенпроизводное.

В *разделе 2.2* представлены результаты исследования реакционной способности 4,7-дибромпроизводных [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина с целью введения их фрагментов в состав новых сенсibilизаторов типа Донор-Акцептор1-Арен-Акцептор2. Для реализации синтетической стратегии была изучена реакционная способность 4,7-дибромпроизводных в реакциях кросс-сочетания по Сузуки и Стилле и нуклеофильного ароматического замещения. Показано, что в случае 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина возможно, используя последовательно сочетание Сузуки с арилбороновыми кислотами, содержащими донорный и акцепторный фрагменты, получить перспективные фотосенсibilизаторы с различным расположением пиридинового атома азота. Проведенные квантово-химические расчеты показали высокие акцепторные свойства [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина. Для введения его фрагмента в состав фотосенсibilизаторов было подробно изучено взаимодействие 4,7-дибромпроизводного с различными O-, S- и N-нуклеофилами. При этом было показано, что селективно заместить один либо два атома брома возможно только в случае O- и N-нуклеофилов, а в случае S-нуклеофилов получается только продукт дизамещения. Методом РСА было показано, что диалкилсульфанильные производные образуют плоские цепи за счет S... $(N=N)$  взаимодействия тиадиазольных и пиридазиновых фрагментов соседних молекул. Предполагается, что это может привести к возникновению перспективных жидкокристаллических свойств. В мономорфолинпроизводное [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина удалось ввести второй донорный карбазольный фрагмент в использовании реакции Ульмана. Автором диссертации показано, что для модификации структуры [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина лучше подходит реакция сочетания по Стилле, а не по Сузуки, и это позволяет получать как моно, так и диариллированные продукты. Используя реакцию Стилле для монобромзамещенного [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина с жестким ариламиновым фрагментом (гексагидрокарбазол или его аналог) удалось получить фотосенсibilизаторы с цианакриловым акцепторным фрагментом, присоединенным через тиофеновое звено. Окислением бис(гексагидрокарбазолил)замещенного [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазина под действием DDQ был получен бискарбазолильный краситель, в котором по данным РСА реализуется редкое  $\eta_6$  взаимодействие S... $\pi$ (карбазол). Предполагается, что это соединение может оказаться перспективным компонентом для органических светодиодов.

*Раздел 2.3* обобщает данные оптических и электрохимических исследований полученных красителей и результаты тестирования светодиодов и органических фотовольтаических ячеек на их основе. Для цианиновых красителей с [1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридиновым

акцепторным фрагментом и трифениламиноном или N-гексилкарбазолом в качестве донора определены количественные характеристики электронных спектров поглощения и потенциалы электрохимического восстановления и окисления. Эти соединения были переданы в Университет Эдинбурга для исследования в качестве компонентов ФВЯ с объёмным гетеропереходом. Красители с карбазольным фрагментом показали хорошую флуоресценцию в растворе и на их основе были протестированы светодиоды, показавшие достаточно яркую электролюминесценцию около 600 нм. Спектральные и электрохимические свойства были также определены для Se-содержащих цианакрилатных красителей с карбазольным и трифенилметановым фрагментами и фениленовым или тиофеновым звеном в акцепторном фрагменте. Показано, что введение в гетероцикл атома селена вместо серы, несмотря на bathochromic сдвиг полосы поглощения и сужение запрещенной зоны, ухудшает фотовольтаические характеристики. Были изучены спектральные и электрохимические свойства цианакрилатных красителей на основе 1,2,5-тиадиазоло[3,4-d]пиридазинового акцептора с гексагидрокарбазолом в качестве донора. Показано, что азазамещение в бензольном фрагменте сужает щель между ВЗМО и НВМО, однако повышается ли при этом эффективность ФВЯ пока не ясно.

*Экспериментальная часть* диссертации (Глава 3) изложена на 50 стр. В ней даны сведения об исходных соединениях, приведены методики синтеза, выделения красителей с 1,2,5-(селена\тия)диазоло[3,4-d]пиридазиновым и -[3,4-c]пиридиновым фрагментами и их предшественников, о приборах, использованных для их спектральной характеристики. Для новых соединений приведены данные элементного анализа, параметры ЯМР спектров ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ), масс-спектров, ИК и ЭСП. Эта часть диссертации наглядно демонстрирует большой объём выполненной экспериментальной работы – синтезировано около 100 новых соединений, которые были надёжно охарактеризованы комплексом спектральных методов, что подтверждает достоверность представленных данных и обоснованность выводов.

Диссертационная работа легко читается и воспринимается. В ней мало опечаток, стилистических и терминологических неточностей.

1. В названии раздела 2.1. должно быть либо [1.2.5]халкогенадиазоло..., либо [1.2.5]окса(селена)диазоло..., но не [1.2.5]окса(селена)халькогенадиазоло...,
2. на стр. 61 2-й абзац предложение не закончено или не нужна вводная фраза «Несмотря на то, что.....»
3. стр 74 - диаминомале~~н~~онитрила
4. Стр 106 ссылка на работу 270 не соответствует контексту.
5. стр 107 на схеме 44 указан неверный номер соединения 67d (см схему 37) вместо 68d.

Небольшие вопросы возникшие при прочтении диссертации не затрагивают существа сделанных выводов:

1. Стр. 81 Полезно было бы привести NOESY спектры соединений 49а и 50.
2. Стр. 110. Для электрохимических измерений не указаны условия (электроды, электролит). Как рассчитывались энергии МО по электрохимическим данным? Как величина разницы в энергиях ВЗМО и НВМО согласуется со спектральными данными?
3. Какой квантовый выход у флуоресценции в растворе и какова эффективность электролюминесценции по сравнению с известными флуорофорами?
4. Как объяснить разное влияние типа атома халькогена на флуоресценцию в растворе и электролюминесценцию.
5. стр 87. Какие расчетные методы использовались для структур на рис. 3?
6. стр 121 Для соединений 66b и 80 строение, которых было изучено методом РСА стоило бы привести кристаллографические данные или дать ссылку на номер депозита в CCDC.
7. Есть ли данные по сравнению устойчивости красителей содержащих серу или селен к действию света и температуры?

### **Заключение**

Работа Тимофея Николаевича Чмовжа выполнена на высоком научном уровне, имеет несомненную научную и практическую значимость. Она представляет собой завершённое исследование, в котором решена задача синтеза новых красителей с акцепторным 1,2,5-(селена\тия)диазоло[3,4-*d*]пиридазиновым и -[3,4-*c*]пиридиновым фрагментами, которые являются перспективными соединениями, для создания фотовольтаических ячеек и светодиодов. Полученные результаты и выводы вносят значительный вклад в развитие синтетической органической химии 1,2,5-халькогендиазолов, а диссертант проявил себя как квалифицированный химик-органик, способный решать сложные синтетические задачи.

Содержание диссертации и представленных в ней выводов полностью соответствует паспорту специальности 02.00.03 – Органическая химия (п. 1 – «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 – «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 7 «Выявление закономерностей структура-свойство», п. 9 «Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами»).

Публикации в рецензируемых научных журналах (6 статей), в полном объеме раскрывают содержание диссертационной работы и соответствуют пп. 11 и 13 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ. Результаты диссертации неоднократно

представлялись на научных конференциях различного уровня. Автореферат в целом отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Тимофея Николаевича Чмовжа на тему «Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов» по научной новизне полученных данных, обоснованности научных выводов, их значению для науки и практики соответствует требованиям пп. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия.

Отзыв составлен 5 декабря 2018 года:  
Заведующим кафедрой органической химии  
профессором, доктором химических наук по специальностям  
02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия  
Стужиным Павлом Анатольевичем

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»

Адрес: Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т,7  
Тел.: +7(4932) 477765, E-mail: [stuzhin@isuct.ru](mailto:stuzhin@isuct.ru)

Подпись \_\_\_\_\_ на заверяю:  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»



*Handwritten signature in blue ink: Павл. Чмовж А.А.*