

ОТЗЫВ

официального оппонента Вацадзе Сергея Зурабовича на диссертацию
Деминой Надежды Сергеевны на тему
«НОВЫЕ N,S(Se)-ГЕТЕРОАЦЕНЫ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2-b]ТИОФЕНА И ЕГО
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ АНАЛОГОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3. Органическая химия

Бурное развитие органической электроники, как альтернативы глубоко устоявшимся кремниевым технологиям, требует новых материалов; при этом растет потребность как в развитии методов синтеза новых структур, так и в простых, удобных и экономически выгодных способах синтеза уже известных органических материалов. Особыми электронными свойствами отличаются полисопряженные ароматические молекулы на базе тиено[3,2-b]тиофена, а также его селенсодержащие аналоги и производные; такие молекулы находят применение в качестве зарядотранспортных слоев в органических полевых транзисторах и солнечных батареях. Если смотреть на проблему шире, то практически во всех областях применения органических материалов, где требуются молекулы и их агрегаты с электропроводящими свойствами, используются те или иные производные тиофена.

Настоящая работа посвящена поиску рациональных методов получения материалов с заданными физическими свойствами на основе конденсированных тиофенов и их производных. Поэтому оппонент считает, что диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны является **актуальной и своевременной**.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы (169 источников) и списка условных сокращений.

Во **Введении** автор показывает необходимость проведения диссертационных исследований, формулирует цели и задачи, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

В **Литературном обзоре** автором систематизированы методы получения конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов. Обзор четко структурирован и вводит читателя в курс не только общих вопросов данной тематики, но и существенных для понимания работы частных. В заключении обзора автор делает совершенно обоснованный вывод о том, что, несмотря на разработанное большое количество методов получения тиенотиофенов и родственных молекул, несимметричные структуры встречаются крайне редко; кроме того, такое

перспективное направление, как создание приконденсированных к тиенотиофенам пиррольных циклов тоже мало представлено в литературе; то же в полной мере относится и к селенсодержащим гетероциклам. И еще – важным выводом из анализа литературы оппонент считает мнение о том, что подходы классической органической химии, не основанные на применении металлокомплексного катализа, основанные на использовании доступных и дешевых реагентов должны играть решающую роль в методах построения полигетероциклических молекул на современном этапе развития нашей науки.

На основании анализа литературы и наработок в лаборатории автора **цель** рецензируемой работы была сформулирована следующим образом: разработать метод получения N,S(Se)-гетероаценов разнообразного строения на основе тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также оценить возможность их использования в качестве полупроводниковых материалов. Для достижения поставленной цели автором были решены следующие **задачи**:

- разработка способов получения функциональных производных тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих аналогов;
- создание эффективных синтетических подходов к построению поликонденсированных структур на базе тиено[3,2-b]тиофена и селенофено[3,2-b]тиофена;
- изучение фотофизических и электрохимических свойств полученных N,S(Se)-гетероаценов, а также подвижности носителей зарядов в материалах на их основе.

Тщательный анализ текста диссертации (**Обсуждение результатов, Экспериментальная часть**), автореферата и публикаций Деминой Н.С. убедительно показывает, что рецензируемую работу отличает высокий уровень научной новизны и очевидная практическая значимость. В качестве основного метода получения конденсированных пятичленных гетероциклов с атомом серы выбран хорошо оправдавший себя метод, основанный на применении 1,3-диэлектрофильных и 1,2-диэлектрофильных синтонов. Для синтеза конденсированных индолов применен метод синтеза по Фишеру.

В плане интересных примеров *научных достижений автора* можно привести то, что проведение реакции Зандмейера с использованием тозилата арендиазония является удобным методом получения в иных случаях малостабильных интермедиатов. Автор профессионально и тонко смог применить известные реакции, реагенты и условия проведения синтезов к своим оригинальным системам; при этом в большинстве случаев пришлось идти на определенные изменения описанных протоколов по причине отрицательных или не вполне удовлетворительных результатов. Тем не

менее, все запланированные превращения удалось провести успешно, получив несколько десятков сложных гетероциклических соединений впервые и полностью охарактеризовать их, включая метод РСА. Методически построение эксперимента тоже может быть отмечено отдельно – например, при получении серии соединений **2.5** сначала с модельным незамещенным по бензольному кольцу исходным провели синтез по Фриделю-Крафтсу ряда продуктов с электроноизбыточными субстратами, а затем провели варьирование стартовых бензотиенодиофенов, работая, правда, всего с одним электроноизбыточным субстратом. Не менее привлекательными выглядят синтезы и их продукты в случае конденсированных хинолинов и нафтиридинов, для каждого из классов соединений подобран адекватный и эффективный метод синтеза.

Оппонент также отмечает ответственное отношение автора к оформлению диссертации и автореферата – всё сделано аккуратно, включая цветные схемы, которые очень помогают при чтении и анализе текста. Очень удобно организован раздел Экспериментальная часть.

Полученные в ходе исследований результаты и выводы являются в полной мере обоснованными и подтверждены данными с использованием современных физико-химических методов исследования структуры вещества и тестирования фотофизических и электрохимических свойств новых материалов.

При прочтении работы возникли следующие замечания, вопросы и пожелания, носящие дискуссионный характер:

- *обзор литературы*: стр. 25 – что такое «нанопорошок меди»? Стр. 29, схема 1.3.3: откуда при переходе от **153** к **154** берутся еще два атома S?
- *обсуждение результатов*: почему в качестве основного электроноизбыточного арена для проведения ацилирования по Фриделю-Крафтсу различными хлорангидридами (и ряда других последующих превращений) был выбран 1,2-диметоксибензол?
- *автореферат, стр. 11*: что такое «алкилятор»?
- *автореферат, обсуждение результатов, Схемы 2.2.2 и 2.2.3* – можно ли объяснить большую устойчивость кето-формы получаемых после гидролиза и декарбоксилирования продуктов по сравнению с енольной формой, формально стабилизированной сопряжением?
- *обсуждение результатов, стр. 14*: непонятна фраза про «несмотря на кажущееся наличие плоскости симметрии» - для оппонента совершенно ясно, что там молекула должна быть неплоской;
- *обсуждение результатов*: на чем основан выбор шести молекул для проведения физико-химических характеристик – ведь синтезировано было несколько десятков новых молекул-кандидатов?

- *там же*: для какой цели рассчитывались дипольные моменты молекул – это связано с возможностью предсказания межмолекулярной упаковки или для каких-то других целей? Каким образом пленка толщиной 20 нм может поглощать свет с длиной волны 300-400 нм?
- *редакторские*: в ряде мест автор пренебрегает запятыми; а вот при отделении десятых от целых в научной литературе принято использовать не запятые, а точки; стр. 62: «ферроцен/ферриций» - обычно пишут «ферроцен/ферроциний».

Вышеизложенные вопросы и замечания, однако, не являются принципиальными, не умаляют значения проделанной Деминой Н.С. работы и носят рекомендательный характер.

Высокий научный уровень исследования подтвержден наличием у диссертанта 5 статей в журналах, индексируемых библиографическими базами *Scopus* и *Web of Science*, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ и определенных Аттестационным советом УрФУ. Результаты работы были неоднократно доложены на различных международных и всероссийских конференциях.

Оппонент считает необходимым отметить важность намеченных автором путей развития данной темы, а именно: полученные научные результаты и разработанные методы синтеза являются важным шагом к целенаправленному созданию новых материалов органической электроники.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования. Прделанная работа соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки).

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Уральском федеральном Университете им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Северо-Кавказском федеральном университете и в других организациях, где проводятся исследования в области органической химии и, в частности, химии гетероциклических соединений и органических материалов.

Диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны на тему “Новые N,S(Se)-гетероацены на основе тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих

аналогов: синтез и свойства”, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для синтеза библиотек соединений с целью получения перспективных компонентов фото- и электроактивных устройств и материалов органической электроники. По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне диссертация Деминой Н.С. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и отвечает критериям, изложенным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Демина Н.С., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия
заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47
Телефон: +7 (499) 137-2944
Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru
Дата «25» ноября 2021 г.



Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН



И.К. Коршевец