

## ОТЗЫВ

официального оппонента Аксеновой Инны Валерьевны

на диссертационную работу

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.**

### **Актуальность работы**

Разработка новых органических материалов для электроники, простых, удобных и экономически выгодных способов их синтеза является одной из актуальных современных задач органической химии. Диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны посвящена решению данной проблемы на основе конденсированных тиофенов и их производных, а также новых структур на их основе, перспективных с точки зрения органической электроники.

**Целью** диссертационной работы являлась разработка метода получения N,S(Se)-гетероаценов разнообразного строения на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также оценка возможности их использования в качестве полупроводниковых материалов. Можно отметить, что поставленные Деминой Н.С. 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 подвижность носителей зарядов в материалах на их основе были успешно реализованы в полном объеме.

Диссертационная работа построена по классической схеме и состоит из введения, трех основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также заключения, списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 169 ссылок на литературные источники, 2 таблицы, 64 схемы и 14 рисунков. Диссертация хорошо оформлена, приведенные рисунки и

схемы наглядны и информативны, видна кропотливая работа по вычитке текста.

Во «Введении» автором определены актуальность исследования, его цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Литературный обзор посвящен методам получения конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов, хорошо структурирован, дает достаточно полное представление о современном состоянии проблемы.

### **Научная новизна**

Научная новизна полученных Деминой Н.С. результатов очевидна. Разработаны новые безметалльные методы синтеза широкого ряда функциональных производных тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также поликонденсированных систем на их основе с использованием комбинации реакций Фиссельмана, Фридлэндера и Фишера. Впервые показана возможность аннелирования селенофенового кольца на основе реакции селенида натрия с электрофильными субстратами. Получены три новых класса N,S,Se-содержащих гетероаценов. Электрофизические характеристики некоторых полученных N,S(Se)-гетероаценов позволяют рассматривать их как перспективные полупроводниковые материалы для электроники.

Обсуждению полученных результатов посвящена отдельная глава, логично разделенная на несколько частей. В первой части рассмотрено построение тиено[3,2-b]тиофенового фрагмента и его селенсодержащих аналогов. Автором предложена и успешно реализована новая методика синтеза исходных арилзамещенных метиловых эфиров 3-хлортиофен-2-карбоновых кислот. Хотелось бы отметить большую синтетическую работу Деминой Н.С. Автору удалось успешно разработать методы аннелирования тиофенового кольца под действием тиогликолятов, халькогенофенового кольца с использованием халькогенидов натрия и алкилирующих агентов, селенофенового кольца при помощи селенида натрия. Предложенные Деминой Н.С. синтетические подходы позволили получить целевые соединения с хорошими выходами и, что немаловажно, в большинстве случаев аналитически чистые формы веществ были выделены простой фильтрацией охлажденных реакционных смесей. Вторая часть посвящена дальнейшей модификации полученных соединений с тиено[3,2-b]тиофеновым и селенофено[3,2-b]тиофеновым каркасами и синтез поликонденсированных



структур на их основе. Автором предложена и успешно реализована стратегия последовательного наращивания циклов в N,S(Se)-гетероаценах, основанная на комбинации простых, доступных и эффективных методов классической органической химии и позволяющая получать желаемые поликонденсированные системы с хорошими выходами, что открывает возможность тонкой настройки структуры соединений, а, следовательно, и их свойств. В третьей части обсуждения результатов приведены физико-химические характеристики тонких пленок некоторых полученных соединений с целью оценки возможности их использования в качестве потенциальных полупроводников p-типа. Приведенные автором данные квантово-химических расчетов и экспериментальные данные проиллюстрированы очень информативными таблицами и графиками.

**Достоверность полученных** результатов не вызывает сомнений. Автором использовались современные методы физико-химического анализа, такие как  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный и рентгено-структурный анализ. Диссертационная работа Деминой Н.С. прошла серьезную апробацию. Основные результаты были представлены на всероссийских и международных конференциях высокого уровня.

**Практическая значимость** полученных результатов определяется широким рядом новых производных халькогенофено[3,2-b]халькогенофенов с различными функциональными заместителями, позволяющими производить дальнейшую модификацию полученных соединений. Автором разработана общая стратегия последовательного аннелирования сера-, селен- и азотсодержащих циклов, пригодная для конструирования поликонденсированных систем различного строения и включающая в себя легко масштабируемые реакции. Определена перспективность полученных N,S(Se)-гетероаценов как органических полупроводниковых материалов для электроники.

Вместе с тем, несмотря на общую положительную оценку, к диссертационной работе Деминой Н.С. имеются некоторые **замечания и вопросы**:

1. Сформулированные по итогам работы выводы представляются очень обобщенными.

2. Предложенная автором нумерация соединений в некоторой степени затрудняет восприятие материала.

3. В экспериментальной части физико-химические данные представлены в таблицах, но в общее количество таблиц они почему-то не учитываются.

4. Не смотря на уже отмеченный высокий уровень оформления работы, по тексту имеется ряд замечаний: в списке литературы нет единого подхода, например, источники 50, 51, 79 и некоторые другие. Также представляется необоснованным вынесение фамилии Деминой Н.С. перед названием статьи в том числе и в автореферате, по стандарту это должен быть первый автор.

5. Для подтверждения механизма реакции получения бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-b]хинолинов (БТТХ) путем аннелирования хинолинового фрагмента к бензо[b]тиено[2,3-d]-тиофеновому (схема 2.2.8) автором был получен интермедиат А-2.13а, к сожалению, непонятно, каким образом его идентифицировали.

6. Рентгеноструктурный анализ отдельных структур является несомненным украшением работы, при этом для ряда соединений приведено очень подробное описание молекулярной структуры; для соединения 1.6 автором указывается только, что оно было получено для подтверждения структуры производных 1.5; для соединения 2.18 вообще не приводится никаких комментариев.

Указанные замечания никоим образом не умаляют достоинства, а, скорей, отражают интерес к работе Деминой Надежды Сергеевны.

### **Заключение**

Диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны «Новые N,S(Se)-гетероацены на основе тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих аналогов: синтез и свойства» является тщательно спланированным, цельным исследованием и представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержатся принципиально новые подходы к синтезу широкого ряда функциональных производных тиено[3,2-b]тиофена и его селенсодержащих аналогов, а также поликонденсированных систем на их основе, работа вносит свой вклад в решение проблемы разработки новых органических материалов для электроники, простых, удобных и экономически выгодных способов их синтеза. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статей в рецензируемых научных журналах (Scopus, Web of Science) и тезисы 6 докладов. Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание работы.




Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования, могут быть рекомендованы для применения в научных организациях, работающих в области органического синтеза, особенно в области конденсированных гетероциклических соединений и органических материалов для электроники: химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОХ им. Н.Д. Зелинского, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.


Диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны «Новые N,S(Se)-гетероацены на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов: синтез и свойства» удовлетворяет всем требованиям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ. Представляемая работа соответствует специальности 1.4.3 Органическая химия.

Автор диссертационного исследования «Новые N,S(Se)-гетероацены на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и его селенсодержащих аналогов: синтез и свойства», Демина Надежда Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.03 Органическая химия, профессор, профессор кафедры органической и аналитической химии химико-фармацевтического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет»

  
Аксенова Инна Валерьевна  
ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
начальник Управления  
Телефон: +7 (8652) 33-08-56, e-mail: iaksenova@ncfu.ru  
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д.1, корп. 3

  
Потачева А. В.

«24» ноября 2021 г.



**ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ:**

начальник отдела по  
работе с сотрудниками УКА

**ГОРБАЧЕВА Л. С.**