

## ОТЗЫВ

официального оппонента Обыденнова Дмитрия Львовича 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 учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Деминой Надежды Сергеевны посвящена синтезу N,S(Se)-гетероаценов как перспективных органических полупроводников и исследованию их физико-химических характеристик. Тиофен благодаря особенностям своего электронного строения является важным структурным фрагментом для конструирования полициклических систем, которые нашли широкое применение в органической электронике. Особое внимание для дизайна новых материалов уделяется получению сопряженных соединений на основе тиено[3,2-*b*]тиофена, но при этом ряд таких субстратов остается ограниченным. В литературе основные направления конструирования тиеноаценов линейного строения связаны с использованием металлоорганических реагентов или катализом комплексами палладия, при этом остается необходимость в поиске эффективных, удобных и легко масштабируемых подходов без использования переходных металлов для получения гетероциклических систем тиено[3,2-*b*]тиофенового ряда, поэтому тема и сформулированная цель диссертационной работы Надежды Сергеевны являются актуальными. Кроме того, развитие новых способов синтеза позволит выйти на ранее неизвестные несимметричные гетероциклические структуры, которые могут оказаться перспективными молекулами для органической электроники.

В данной работе успешно совмещены методы, которые характерны для химии тиофена и 1,3-диэлектрофилов ( $\beta$ -галогененоны,  $\beta$ -галогенакрилаты,  $\beta$ -галогенакрилонитрил), что позволило проводить реакции с высокой селективностью и получать разнообразные по строению соединения. В качестве ключевой трансформации для конструирования тиено[3,2-*b*]тиофенов в работе используется реакция Фиссельмана, которая не только позволила открыть доступ к ранее неизвестным гетероциклическим системам, но также были найдены ее новые синтетические возможности в построении халькогенофенов. Ключевыми субстратами, определяющими разнообразие полученных тиеноаценов, являются полициклические тиофен-3(2*H*)-оны, которые могут подвергаться трансформациям как по активной метиленовой, так и карбонильной группам, что было использовано для аннелирования нового гетероцикла (тиофен, индол, хинолин). Подходы, предложенные диссертантом, являются довольно универсальными и дают возможность проводить превращения для систем, содержащих разное количество конденсированных

циклов. Можно отметить удобный метод синтеза полициклических тиофен-3(2*H*)-онов через декарбэтоксилирование в основной среде, что не только позволило осуществлять трансформацию с количественными выходами, но и совмещать в одnoreакторном варианте со стадией гетероциклизации.

**Практическая значимость** состоит в том, что Деминой Н.С. были разработаны удобные и легко масштабируемые методы синтеза N,S(Se)-гетероаценов на основе реакций Вильсмейера-Хаака-Арнольда, Фиссельмана, Фридлиндера и Фишера и получен целый ряд полициклических халькогенофено[3,2-*b*]халькогенофенов, которые могут являть основой для поиска новых материалов для органической электроники. Осуществлено в одnoreакторном варианте конструирование бензо[4'',5'']тиено[2'',3''':4',5']-, тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов, включающее стадию декарбэтоксилирование и реакцию Фишера. Для ряда продуктов измерены физико-химические свойства в тонких пленках, что продемонстрировало возможность их применения как полупроводников *p*-типа.

**Научная новизна** убедительно обоснована диссертантом, также подтверждается присутствием статей в ведущих международных журналах по химии: *Organic and Biomolecular Chemistry* (Q1, impact factor = 3.88), *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, *Synlett*, *Tetrahedron Letters* и *ACS Omega* (impact factor = 3.51).

Развиваемая в диссертации стратегия, базирующаяся на комбинации реакции Фиссельмана и Фишера, а также на нескольких последовательных реакциях Фиссельмана позволила получить несимметричные линейные гетероциклические системы, включая изомерные N,S(Se)-гетероацены, отличающиеся только положением атомов серы и селена. Предложены различные варианты реакции Фиссельмана для построения халькогенофеного фрагмента с использованием первоначальной обработки сульфидом или селенидом натрия и последующим взаимодействием с алкилирующим реагентом. Продемонстрировано вовлечение в реакцию Фишера полициклических 3-аминотиофенов для аннелирования индольного фрагмента к тиеноаценам. Получены новые гетероциклические системы: селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолы, селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]хинолины и селенофено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*][1,8]нафтиридины.

**Достоверность** полученных результатов, **обоснованность** научных положений, выводов и заключения подтверждаются использованием полноценного набора современных методов анализа органических соединений, таких как ЯМР- спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (для соединений **1.6** и **2.10b**). Результаты работы, представленной к защите, прошли достаточную апробацию на 6 международных и всероссийских конференциях.

Диссертация изложена на 145 страницах и включает введение, 3 главы (литературный обзор, результаты и обсуждения, экспериментальная часть), список сокращений и условных обозначений, заключение и список литературы, включающий ссылки на 169 литературных источников. Во введении диссертации убедительно обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; указаны положения, выносимые на защиту, методология и методы диссертационного исследования, а также за счёт чего обеспечивалась достоверность полученных данных. Представлены сведения о личном вкладе автора, об апробации результатов работы, публикациях и о структуре диссертации, а также приведены благодарности.

Литературный обзор хорошо структурирован и включает в себя данные по основным методам синтеза конденсированных систем на основе аннелированных халькогенофенов (разделы 1.1–1.3). Способы получения систематизированы по образованию определенных связей в полициклических системах. В разделе 1.1 рассматриваются соединения с тиено[3,2-*b*]тиофеновым каркасом, в разделе 1.2 – дитиено[3,2-*b*;2',3'-*d*]тиофены, в разделе 1.3 уделено внимание синтезу линейных тиено[3,2-*b*]тиофенов, содержащих четыре и более гетероциклических фрагмента.

В главе 2 представлены результаты исследований, полученные Деминой Н. С. в ходе выполнения диссертационной работы. В разделе 2.1 рассматривается построение тиено[3,2-*b*]тиофенов и их селенсодержащих аналогов. Раздел 2.2 посвящен синтезу поликонденсированных структур на основе соединений с тиено[3,2-*b*]тиофеновым и селенофено[3,2-*b*]тиофеновым каркасами. В разделе 2.3 уделяется внимание изучению физико-химических характеристик тонких пленок некоторых полученных соединений.

Глава 3 (Экспериментальная часть) включает методики синтеза, выделения N,S(Se)-гетероаценов, спектральные данные (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), данные элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения для полученных соединений.

**Автореферат и опубликованные в научной печати работы** Надежды Сергеевны Деминой (11 публикаций, включая 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и входящих в библиографические базы данных Scopus и Web of Science) **полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы**, приведенные в диссертации. Сформулированные научные положения и выводы, основанные на большом объеме экспериментальной работы, не вызывают сомнений и являются обоснованными.

При ознакомлении с диссертацией и авторефератом возник ряд вопросов и замечаний:

1) В работе рассмотрена реакция Фиссельмана, включающая взаимодействие эфиров меркаптокусусной кислоты с 1,3-дизлектрофильными реагентами в разных вариантах. В

качестве уходящих групп в структуре халькогенов обычно используется Cl, Br, OTf. Влияет ли природа уходящей группы на протекание и выход реакции?

2) На схеме 2.1.7 молекула **3.3** содержит в 3-м положении атом хлора, тогда как на других схемах содержится атом брома. Проводились ли такие сравнительные эксперименты по влиянию природы уходящей группы на протекание реакции? Доступна ли молекула **3.3**, которая содержит атом хлора в 3-м положении?

3) Получение соединений **2.17** из **2.16** (Схема 2.2.12) проходит в однореакторном варианте. Какие интермедиаты образуются в этом превращении? Удавалось ли их выделить или зафиксировать каким-либо методом? Затрагивается ли амино группа при обработке основанием в ДМСО?

4) Возможно ли проведение дальнейшей реакции Фиссельмана с продуктом **2.16**, чтобы получить гетероциклическую систему, состоящую из четырех тиофеновых фрагментов? Какие есть ограничения у данного метода на основе реакции Фиссельмана?

Все вопросы и замечания не влияют на общее хорошее впечатление от диссертационной работы и на высокую оценку проведенных исследований. Автором использована сложная техника эксперимента, экспериментальные результаты, полученные Деминой Н. С. в данной диссертационной работе, грамотно интерпретированы, предложены возможные механизмы превращений с указанием интермедиатов. Тщательный подход к поиску оптимальных условий проведения каждой трансформации привел к селективному получению с хорошими выходами (вплоть до количественных) широкого ряда труднодоступных полициклических структур на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и селенофено[3,2-*b*]тиофена. Внимательное прочтение диссертационной работы позволяет заключить успешное решение поставленных задач и достижение цели, обозначенной соискателем.

### 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 и цельным исследованием, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся данные по синтезу гетероаценов на основе тиено[3,2-*b*]тиофена и изучению их полупроводниковых свойств, работа вносит вклад в решение проблемы поиска эффективных методов получения N,S(Se)-гетероаценов и их селенсодержащих аналогов как перспективных материалов для органической электроники. Диссертация и автореферат грамотно написаны и аккуратно оформлены.

Результаты диссертационной работы Деминой Н.С. представляют интерес для специалистов в области органической химии и органического материаловедения, могут

быть могут быть рекомендованы для применения в таких научных и образовательных учреждениях, как ИОХ РАН, УрФУ, ИНЭОС РАН, МГУ, РХТУ, СПбГУ и др.

По актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов, обоснованности научных положений и выводов 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:

Кандидат химических наук,

доцент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

 \_\_\_\_\_ Обыденнов Дмитрий Львович

Телефон: +7 (912)6696750, e-mail: dmitry.obydenov@urfu.ru  
620000, г. Екатеринбург, просп. Ленина, 51

«30» ноября 2021 г.

Подпись к.х.н. Д.Л. Обыденнова удостоверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



 \_\_\_\_\_ Морозова В.А.

«04» декабря 2021 г.