

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационная работа Е.Б. Ульянкина посвящена синтезу и изучению оптоэлектронных свойств производных тиафена и тиазола. Представители исследуемых классов соединений активно применяются как лекарственные препараты, биологические люминесцентные зонды, и строительные блоки новых материалов в органической электронике (светодиодов, солнечных батарей, полевых транзисторов, сенсоров и т.д.). Интерес к этим соединениям в рамках данной работы заключается в возможном применении в качестве компонентов материалов, обладающих привлекательными оптоэлектронными свойствами, т.е. относится активно развивающейся области органического материаловедения - получению органических люминофоров и электрохромофоров с заданными фотофизическими характеристиками.

Работа построена стандартным образом и содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, результаты и выводы, список литературы.

Во введении описывается поставка задачи, актуальность и научная новина, степень разработанности, приводится краткое описание методологии исследования, указан личный вклад автора и выносимые на защиту положения. Работа обладает **несомненной актуальностью**, поскольку поиск новых эффективных материалов в органической электронике, включая оптоэлектронные материалы, к которым стремится автор, является одним из магистральных направлений прикладного развития химической науки в 21м веке. Соответственно и разработка методов синтеза новых соединений, обладающих искомыми свойствами, также является актуальной задачей. Полученные соискателем результаты обладают явной **научной новизной**, и заключаются в разработке различных синтетических подходов, в том числе с применением популярных методов фотохимии и проточных микрореакторов, к получению конденсированных производных бензо[*b*]тиафена, бис(бензотиенил)-1,3,4-окса- и тиадиазолов, тиенохромена, бензобистиазолов, бистиазолобензотиадиазола и -триазола. Также соискателем с применением современного комплекса физико-химических методов описаны фотофизические и электрохимические свойства полученных соединений.

Глава 1 представляет собой обзор литературы по синтезу искомых гетероциклических соединений. Обзор составлен согласно ретросинтетическому анализу и состоит из семи частей: шесть подглав освещают методы синтеза производных бензобитиафена путем замыкания различных С-С связей и седьмой подглавы о синтезе бензобистиазолов. Обзор литературы основательный, занимает 30 страницы и насчитывает около 154 источника. С одной стороны, обзор литературы весьма подробно описывает различные известные методы синтеза бензобистиафенов и бензобистиазолов, и дает достаточное введение в проблематику синтетической части исследования. С другой стороны, в литературном обзоре никак не затрагивается вопрос фотофизических свойств соединений и применения их в органической

электронике, что позволило бы более наглядно продемонстрировать и подчеркнуть ценность именно этой части диссертации, коль скоро автор уделит много времени в своем диссертационном исследовании изучению спектральных и электрохимических характеристик полученных соединений, а также намекает на возможные применения. Кроме того, обзор литературы построен в фактологической манере, и ему не хватает аспекта обсуждения литературного материала. Приведенное в конце обзора заключение очень краткое, если не сказать, лапидарное. Также в тексте диссертации никак не аргументируется выбор объектов исследования.

Глава 2 посвящена обсуждению полученных результатов, и содержит три подраздела. Прежде всего следует обратить внимание на большой объем проделанной работы. Автор синтезировал больше 170 ранее неизвестных соединений, причем выходы в большинстве случаев хорошие и отличные. В ряде случаев метод синтеза выбран на основании сравнения нескольких подходов. В целом продемонстрированные результаты говорят о соискателе как о высококлассном химике синтетике.

Первый подраздел посвящен синтезу производных бензо[*b*]тиофена. В данном разделе приводится описание синтеза 1,2-диарилметилкетонов несколькими методами, которые затем по реакции Вильсмейера-Хаака-Арнольда превращаются в серию 3-хлоракрилальдегидов (в виде *Z*- и *E*- изомеров). Далее взаимодействием с метилмеркаптоацетатом получают 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилаты, причем в реакцию вступают оба изомера. Полученные диарилтиофен-2-карбоксилаты путем внутримолекулярной циклизации (C-C сочтения) превращены в целевые производные бензо[*b*]тиофена. Опробованы несколько подходов, наилучшим оказалась иод-промотируемая фотоциклизация. Данный результат весьма привлекателен и лежит в русле популярных в настоящее время фотохимических подходов в органическом синтезе. Ещё одним достоинством данного подхода оказалась высокая региоселективность. Далее на основе полученных эфиров карбоновых кислот получена серия ансамблей по типу «донор-акцептор-донор», где донор — это соответствующие производные бензотиофена, а акцептор это 1,3,4-окса- либо тиадиазол. Детально описаны фотофизические и электрохимические свойства полученных ансамблей, из которых выводятся взаимосвязи «структура-свойство». Полученные соединения привлекательны для разработки новых органических полупроводниковых материалов.

Второй подраздел посвящен синтезу и изучению свойств производных 4Н-тиено[3,2-*c*]хромена. В разделе описано получение 4-хлорметилтиофен-2-карбонильных соединений, которые затем взаимодействуют с фенолами, а получающиеся 4-феноксиметил производные превращают в целевые тиенохромены. Вновь используется катализируемая комплексом палладия реакция кросс-сочетания и фотохимическая циклизация. Выходы в данном случае варьируются в широких пределах. При этом реакционная способность в том или ином подходе зависит от природы заместителя. Показано, что полученные производные тиенохромена являются хорошими люминофорами: квантовые выходы люминесценции достигают 66%. Примечательно, что в некоторых случаях соединения демонстрируют аномально большой Стоксов сдвиг (более 100 нм). Продемонстрирован потенциал применения полученных люминофоров для скрытного маркирования и защиты от подделок ценных бумаг и документов.

Третий подраздел посвящен синтезу и изучению свойств производных бензобистиазола, бензотиазола и бензотриазола. Целевые бензобистиазолы получали циклизацией п-фенилендитиоамидов, синтез которые также приведен в данном подразделе. В данном случае автор также эффективно применяет фотохимических синтез, как альтернативу известным и описанным в главе 1 химическим методами. Примечательна высокая селективность образования одного регио-изомера. Выходы при этом средние, что оставляет некоторые вопросы к данному подходу. Далее из известного в литературе 4,7-диамино-2,1,3-бензотиадиазола и впервые полученного 4,7-диамино-2-гексил-2Н-бензотриазола получены соответствующие 4,7-дитиоамиды, которые аналогичным фотохимическим путем превращены в дитиазолобензотиадиазолы и дитиазолобензотриазолы. Выходы в данном случае несколько выше. Также как и в предыдущих разделах, здесь приводятся данные о фотофизических свойствах и электрохимическом поведении полученных соединений, а также находятся зависимости «структура-свойство». Примечательно, что ряд полученных соединений подвергается электрополимеризации с образованием тонких пленок, которые демонстрируют электрохромное поведение, в том числе в ближней ИК области, что предопределяет потенциал применения этих соединений в разработке электрохромных устройств. В работе обсуждаются некоторые функциональные характеристики полученных материалов.

В целом автор проделал большую экспериментальную работу и получил огромный массив данных. Обращает на себя внимание скрупулёзность автора в выполнении как синтетической части, так и в сборе физико-химических данных. Всё это указывает на ответственность, аккуратность автора, и его стремление к высокому научному качеству. При этом следует отметить, что автор совершенно не использует современные расчетные методы, которые позволили бы значительно обогатить представленную работу и более детально интерпретировать найденные эмпирически взаимосвязи. Кроме того, представляет несомненный интерес анализ кристаллического строения некоторых продуктов (геометрия, упаковка и т.д.), однако автор лишает нас такого удовольствия: в работе без анализа приводится лишь один результат рентгено-структурного эксперимента. В любом случае, собранного материала с лихвой достаточно для того, чтобы считать диссертационную работу законченным исследованием и для того, чтобы сделать достаточно обоснованные выводы.

В главе 3 приводится описание экспериментальной части исследования. Данная глава достаточно обширна и занимает 60 страниц. Описание использованных материалов, физико-химических методов и экспериментальных методик приводится достаточно подробно и корректно. Снова обращает на себя большая трудоёмкость экспериментальной работы, проделанной автором, что, несомненно, следует отметить положительно: в работе описано 176 соединений (26 из них в виде смесей изомеров). Все соединения описаны набором ИК, УФ/вид., ЯМР спектров и данными элементного анализа. Для практически всех (за исключением соединения 3.13f) новых веществ получен корректный элементный анализ, что положительно говорит об авторе и его стремлении к достижению высокого качества экспериментальных результатов. Для одного из соединений выполнен рентгеноструктурный анализ. Вместе с тем в экспериментальной части не указаны данные масс-спектрометрии ни для одного соединения, хотя применение хроматомасс спектрометрии указано в описании методов исследования, причем говорится именно о регистрации масс-спектров, а не хроматограмм. Тем не менее

считаю, что приведенного описания достаточно для установления состава, строения и подтверждения чистоты полученных соединений.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных экспериментальных методов физико-химического анализа и не вызывает сомнения. Сделанные **выводы в достаточной степени обоснованы** богатым экспериментальным материалом и их подробным анализом, полностью соответствуют поставленным задачам, и также не вызывают сомнений. Высокий современный научный уровень исследования подтверждается уровнем отечественных и международных журналов, в которых опубликованы 6 статей, включающих большую часть результатов диссертационного исследования. Работа была представлена в 15 докладах на российских конференциях, то есть прошла достаточную апробацию. Диссертация написана хорошим языком и легко читается. В тексте присутствует небольшое количество опечаток, которые не мешают работе с текстом.

При отсутствии принципиальных возражений к содержанию работы можно выделить следующие вопросы и замечания:

- 1) На странице 42 приводится сравнение различных методов циклизации соединений 1.15 в бензобитиофен 1.16, при этом реакция, катализируемая комплексом палладия, показала худший результат. Известно, что подобные реакции весьма чувствительны к условиям проведения. Проводилась ли оптимизация катализируемого палладием кросс-сочетания? Варьировались ли катализаторы, основания, растворители?
- 2) На странице 53 приводятся спектры ЭПР стеклованных растворов при облучении и температуре 77 К. Проводилось ли моделирование спектров для подтверждения природы образующихся радикалов и соотнесения с постулируемым механизмом.
- 3) На страницах 55–56 обсуждаются кинетические измерения, при этом описание кинетических экспериментов довольно поверхностно: не приводятся кинетические кривые. Указано, что концентрации продуктов измерялись с помощью газового хромато-масс спектрометра, при этом не указано, учитывались ли коэффициенты чувствительности масс-селективного детектора к конкретным соединениям, что могло сильно повлиять на количественные измерения. Также, автор указывает на зависимость скорости реакции от поглощения на выбранной длине волны. Более корректно было бы привести коэффициенты экстинкции на данной длине волны.
- 4) В разделе 2.3 показаны средние выходы (53-75%) бензобистиазолов 3.2 в реакции фотоциклизации бистиоамидов. С чем связаны потери? Какова региоселективность при образовании соединений 3.2? Не наблюдалось ли образование других региоизомеров?
- 5) В разделе 2.3 также приводится описание свойств полимерных пленок, в частности описывается электрохромное поведение. В пункте 6 раздела «основные результаты и выводы» сказано, что «пленки обладают хорошей электрохимической стабильностью», хотя в тексте этот аспект не обсуждается. Что можно сказать про стабильность пленок после длительного циклирования приложенного потенциала? Рисунок 3.8 не позволяет однозначно говорить об изменении пропускания пленок после нескольких циклов «вкл./выкл.»

Указанные замечания ни в коем случае не подвергают сомнению достоверность результатов, правильность сделанных выводов, актуальность и новизну исследования.

Таким образом можно заключить, что по объёму проведенных исследований, научной новизне и практической значимости диссертация Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиофена и тиазола» представляет собой законченную целостную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи о синтезе и исследовании фотофизических свойств конденсированных производных тиофена и тиазола, имеющей значение для развития органической химии и науки о материалах. Работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор Ульянкин Евгений Борисович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений

Тел.: +7(383)330-96-64

e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НIOX CO PAH)

630090, г. Новосибирск,

Пр. академика Лаврентьева, д.9;

Тел.: +7(383)330-88-50

e-mail: benzol@nioch.nsc.ru

<https://web3.nioch.nsc.ru/>

21.08.2025

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

Ученый секретарь НIOX CO PAH к.х.н. Р.А. Бредихин

