

СТЕНОГРАММА

Заседания диссертационного совета 24.1.192.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.

Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

г. Новосибирск

5 сентября 2025 г.

ЗАЩИТА ДИССЕРТАЦИИ

ассистентом кафедры «Химия и химическая технология» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» Ульяновским Евгением Борисовичем на тему: «Фотохимический синтез конденсированных производных тиофена и тиазола», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Фисюк Александр Семенович

Официальные оппоненты:

Краснокутская Елена Александровна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой – руководитель научно-образовательного центра Н.М. Кижнера на правах кафедры, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Семенов Николай Андреевич, кандидат химических наук, заведующий лабораторией гетероциклических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск;

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь.

На заседании присутствовали 18 членов диссертационного совета из 25, в том числе:

1) Волчо Константин Петрович	д.х.н., проф. РАН, председатель	1.4.16.
2) Тихонов Алексей Яковлевич	д.х.н., доцент РАН, зам. председателя	1.4.3.
3) Патрушев Сергей Сергеевич	к.х.н., учёный секретарь	1.4.16.
4) Артемьев Александр Викторович	д.х.н., член совета	1.4.4.
5) Багрянская Елена Григорьевна	д.ф.-м.н., член совета	1.4.3.
6) Багрянская Ирина Юрьевна	д.х.н., член совета	1.4.4.
7) Басова Тамара Валерьевна	д.х.н., член совета	1.4.4.
8) Гатилов Юрий Васильевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
9) Казанцев Максим Сергеевич	д.х.н., член совета	1.4.4.
10) Карпов Виктор Михайлович	д.х.н., член совета	1.4.3.
11) Колтунов Константин Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
12) Лузина Ольга Анатольевна	д.х.н., член совета	1.4.16.
13) Макаров Александр Юрьевич	д.х.н., член совета	1.4.3.
14) Меженкова Татьяна Владимировна	д.х.н., член совета	1.4.3.
15) Салахутдинов Нариман Фаридович	д.х.н., член совета	1.4.16.
16) Фисюк Александр Семенович	д.х.н., член совета	1.4.3.
17) Шелковников Владимир Владимирович	д.х.н., член совета	1.4.4.
18) Шульц Эльвира Эдуардовна	д.х.н., член совета	1.4.16.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Коллеги, доброе утро! Сегодня у нас на повестке дня один вопрос, а именно, защита диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности «Органическая химия» Ульянкина Евгения Борисовича. В зале присутствуют 18 членов диссертационного совета, из них 7 по защищаемой специальности, кворум есть, один оппонент – Краснокутская Елена Александровна не сможет принять участия по уважительной причине, но она оставила положительный отзыв, второй оппонент находится в зале. Так что мы можем приступить к работе. Сергей Сергеевич, Вам слово.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Здравствуйте, уважаемые коллеги. В диссертационном деле Ульянкина Евгения Борисовича имеются: заявление, поданное 4 июня 2025 года, копия диплома об окончании аспирантуры по специальности 04.06.01 «химические науки», список научных трудов, отзыв научного руководителя доктора химических наук, профессора Фисюка Александра Семеновича, заключение организации, в которой выполнялась диссертация, это Омский Государственный технический университет, отзыв ведущей организации, Пермский Федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук подготовил Институт технической химии УрО РАН, Пермь. Два отзыва официальных оппонентов, четыре отзыва на автореферат и проект заключения диссовета. Евгений Борисович, Вы можете начинать.

Ульянкин Евгений Борисович

Здравствуйте, уважаемые члены Совета.

Конденсированные производные тиафена и тиазола находят широкое применение в органической электронике, в частности, в качестве материалов при создании солнечных элементов и органических тонкопленочных транзисторов. Также подобные соединения демонстрируют отличные электронные характеристики и высокую электрохимическую стабильность. Дополнительно они используются в качестве биологических люминесцентных зондов и высокочувствительных сенсоров. Поэтому разработка новых способов синтеза подобных конденсированных соединений на основе тиафена и тиазола является актуальной задачей. Целью данной работы является разработка фотохимических методов синтеза производных бензотиафена, тиено[3,2-с]хромена и бензобистиазола, а также изучение свойств этих соединений и поиск области практического применения. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи, а именно синтезировать серию диарилзамещенных эфиров тиафен-2-карбоновой кислоты и изучить фотохимическую циклизацию, приводящую к конденсированным производным бензотиафена. На основе полученных соединений синтезировать сопряженные ансамбли донор-акцептор-донор, изучить фотоциклизацию арилоксиметилтиафен-2-карбальдегидов, содержащих атом иода в различных частях молекулы в тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегиды, и выявить влияние заместителей на этот процесс. Разработать способ получения бензобистиазолов, бистиазолобензотриазолов и тиадиазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиаомидов. А также необходимо было изучить фотофизические, электрохимические и электронные свойства всех полученных финальных молекул, а также изучить спектроэлектрохимические

свойства полимерных пленок на базе бензобистиазола и использование их в качестве компонентов электрохромных устройств.

Изучение фотохимического способа получения производных бензотиофена на основе 2,3-диарил-замещенных тиофенов практически не было изучено. Подобные диарил-замещенные тиофены могут быть получены путем перевода соответствующих этанонов 1.13 по реакции Вильсмейера в хлоракриальдегиды, которые далее вводили в реакцию с метилтиогликолятом с получением уже сложных эфиров 1.15 с выходом 60-88%. С целью оптимизации условий получения производных бензотиофена было рассмотрено 4 способа получения этих соединений. Два из них на основе сложного эфира 1.15 содержащего атом иода в своей структуре. Было рассмотрено на его примере два способа. Это Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания с использованием тетракистрифенилфосфинпалладия и фотохимическая циклизация. Сложные эфиры 1.15b, не содержащие атом иода в своей структуре, вводили в окислительное сочетание с использованием хлорида железа и иод-промотируемую реакцию фотохимическую по Мэллори. Важно отметить, что в обоих случаях фотоциклизация дала хорошие выходы, порядка 90%, однако ввиду более простой структуры эфира не содержащего атом иода, данные соединения являются более привлекательными с химической точки зрения. Основываясь на полученных результатах, была получена серия различных производных бензотиофена, насчитывающая большое количество различных конденсированных структур, с выходами от 61% до 95%.

Ряд сложных эфиров, а именно 1.15b и 1.16b, были далее использованы для получения соответствующих диарилгидразидов, которые далее были переведены в сопряженные соединения донор-акцептор-донор, где в качестве акцептора выступали фрагменты 1,3,4-окса- и тиадиазола. Как видно на данном слайде, здесь приведены фотофизические свойства полученных соединений, замена алкильного заместителя на арильный в третьем положении не терминального тиофенового ядра приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения и испускания, а также уменьшению квантового выхода флуоресценции, тогда как замыкание этого арильного цикла в систему бензотиофена немножко исправляет ситуацию, поднимая квантовый выход с 33 до 42%, и дополнительно уменьшается сдвиг Стокса в этих соединениях. Как можно заметить на этом слайде, что замена всего лишь одного атома в структуре сопряженного соединения донор-акцептор-донор приводит к значительным изменениям в обоих параметрах и ионизационного потенциала, и сродства с электроном, то есть влияет на всю электронную систему молекулы.

Тиено[3,2-с]хромены могут быть получены фотохимическим замыканием соответствующих феноксиметилтиофенов, которые в нашем случае были получены путем алкилирования различных фенолов при помощи замещенного хлорметилтиофена. С целью поиска оптимального пути синтеза данных тиенохроменов, было рассмотрено тоже два способа. Один на основе палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания с использованием ацетата палладия, и второй уже экологически чистый фотохимический подход. Как видно из приведенной на данном слайде таблицы, палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания показали себя гораздо лучше, чем фотохимическая циклизация в случаях, когда у нас в исходной молекуле феноксиметилтиофена находились электродонорные заместители. Тогда как фотохимический подход, наоборот, показал себя гораздо лучше в случае наличия электроакцепторных заместителей. Таким образом, можно говорить о том, что с целью покрытия большего количества соединений, можно использовать просто различные подходы, как некая оптимизация.

Соединение 2.5a содержит альдегидную группу, и вследствие того, что карбонильная группа легко поддается модификации, соединение было переведено в соответствующий нитрил и сложный эфир. Для синтеза феноксиметилтиофена, содержащего метильный заместитель, был использован несколько альтернативный подход, включающий в себя иодирование уже на финальной стадии, непосредственно перед фотоциклизацией. Как и в случае феноксиметилтиофена, когда у нас электродонорные заместители находятся в фенильном ядре, увеличение электродонорных свойств тиофенового ядра также приводит к уменьшению выхода реакции фотоциклизации.

На данном слайде приведены фотофизические характеристики полученных новых ранее неизученных тиенохроменов. Эти соединения являются эффективными люминофорами, излучающими в синей и зеленой областях спектра. Здесь необходимо отметить следующее, что введение сильных электроакцепторных заместителей в ядро тиенохромена приводит к значительному снижению квантового выхода флуоресценции, по всей видимости, за счет дестабилизации комплекса с внутренним переносом заряда. Важно отметить, что тиенохромены показывают достаточно большой стоксов сдвиг, достигающий 139 нм. Растворы тиенохроменов, многие из них, не имеют окраски в видимой области, и поэтому могут быть использованы для скрытного маркирования, что используется для защиты от подделки банкнот, ценных бумаг и в криминалистике. Как видно на этом слайде, необработанная бумага и бумага, смоченная раствором тиенохромена никак не отличаются, однако в ультрафиолетовом свете последняя начинает

ярко флуоресцировать. Это я покажу позже, на этапе, когда будем отвечать на вопросы. Однако при взаимодействии тиенохромена с проявочным раствором (у нас он на основе малонидинитрила с пиперидином) образуется ярко окрашенное соединение, которое проявляет наш скрытый маркер. Тогда как бумага необработанная, не дает никакого изменения в окраске.

Ранее фотохимический подход не был использован и для синтеза бензобистиазолов на основе соответствующих бистиаминов путем фотохимической циклизации по связи сера-углерод. Подобные бистиамины могут быть получены ацилированием пара-фенилендиамина с последующим тионированием карбонильных групп. Как видно из структуры бистиамина 3.5, фотоциклизация может приводить к двум изомерным продуктам, именно 3.2 и 3.1. Однако в случае проведения проточной фотоциклизации был получен только изомер 3.2. Побочного образования соединения 3.1 замечено не было. Структура бистиазола 3.2 была доказана по помощи рентгеноструктурного анализа. С целью сравнения свойств изомер 3.1с был все же получен, однако абсолютно другим методом, путем взаимодействия хлорангидрида битиофенкарбоновой кислоты с соответствующим дитиолом. Выход реакции в этом случае состоял 20%.

Фотоциклизацию проводили в самодельном проточном фотореакторе, который путем замены набора светодиодов позволяет работать от ультрафиолета до ближнего ИК. И реакционную смесь прокачивали через капилляр с диаметром 1 мм. Капилляр из фторированного этилен-пропилена. Как видно из спектров поглощения, хлоранил, черная линия, не поглощает при длине волны проведения реакции, то есть 440 нм. Однако в области от 340 до 430 нм лежат максимумы поглощения соответствующих бистиаминов. Нами был выдвинута гипотеза, что бистиамины под действием света изомеризуются в соответствующие имидотиовые кислоты, которые уже в свою очередь способны к окислению хлоранилом. И образующийся радикал на сере атакует ароматическое ядро с получением уже соответствующего тиазола.

Нами также было проведено введение дополнительного электроакцепторного фрагмента в центральную часть молекулы путем замены пара-фенилендиамина на соответствующие диамины бензотиадиазола и бензотриазола, которые были получены в 3 стадии из доступных регионов. Эти диамины выводили уже в ранее разобранный последовательность стадии и проточным фотосинтезом с выходом до 91% были получены соответствующие бистиазолы. Также дополнительно был рассмотрен другой фотохимический подход, который включает в себя наличие эозина Н в основной среде

путем облучения зеленым светом. Однако выход в этом случае был несколько ниже и не превышал 58%.

На данном слайде приведены фотофизические характеристики полученных соединений, которые также являются достаточно эффективными люминофорами. Здесь необходимо отметить пару моментов. Введение дополнительного электроакцепторного звена приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции. В случае серосодержащего бистиазола это падение, например, с 62 до 16 %. Отдельно стоит отметить то, что изомерное расположение гетероатомов в соединениях 3.1 и 3.2 практически никак не влияет на фотофизические свойства полученных молекул, они практически одинаковые. Электрохимические свойства полученных соединений также были рассмотрены. И, как предполагалось, увеличение электроакцепторности центрального звена приводит к уменьшению энергетической щели. Например, в случае введения бензотиадиазола с 2.66 до 2.34 эВ. Здесь можно наблюдать положение граничных орбиталей для соединений, отличающихся, по сути, одним гетероатомом в своей структуре. При этом необходимо отметить, что замена атома азота на серу приводит в среднем сужению энергетической щели на 0,2 эВ во многом за счет изменения уровня сродства с электроном. А варьирование электродонорных заместителей молекулы изменяет положение ионизационного потенциала. Таким образом, было показано, что для сопряженных соединений донор-акцептор-донор можно четко настраивать положение граничных орбиталей путем замены конкретных частей молекулы, либо донорного фрагмента, либо акцептора.

Ряд соединений на основе бистиазолов подвергался электрохимической полимеризации. Были получены соответствующие пленки. Здесь приведены не все, только основные. И были получены спектры поглощения на спектрофотометре с диодной матрицей при разных приложенных потенциалах на эту пленку. В общем случае, цвет полимерной пленки изменялся от желто-оранжевого без приложения электрического потенциала в сторону сине-зеленого при приложении потенциала окисления полимерной пленки.

На данном слайде приведены основные спектроскопические параметры полученных пленок. И наилучшим образом себя показали пленки, содержащие в качестве донорного звена битиофеновые заместители, которые показали изменение пропускания в ИК области порядка 80%, что может быть полезно при получении умных стекол, моделирующих тепловой поток. Необходимо тут отметить высокую эффективность окраски на уровне 400 квадратных сантиметров на Кулон, тогда как промышленные

образцы электрохромных материалов показывают в среднем эффективность окраски на уровне 100-200 единиц. Также отличительной особенностью является быстрое время переключения, порядка одной секунды. Также если сравнить с производственными материалами, это, в общем, находится на уровне. Как следствие, благодаря достаточно высокой стабильности и высокой эффективности окраски, хорошей цветопередачи, эти пленки являются довольно перспективными материалами для электрохромных производств.

Таким образом, был разработан новый подход к синтезу конденсированных производных бензотиофен-2-карбоксилатов, основанный на иод-промотируемой фотоциклизации диарилзамещенных тиофен-2-карбоновых кислот, доступных реакций Фиссельмана. На основе конденсированных производных бензотиофена и их предшественников были синтезированы сопряженные системы Донор-Акцептор-Донор в качестве акцепторного фрагмента, содержащие 1,3,4-окса или тиадиазолы. И показано, что при переходе от диарилзамещенных тиофенов к конденсированным производным бензотиофена растет квантовый выход флуоресценции и уменьшается ширина энергетической щели сопряженной системы. Установлено, что Pd-катализируемая циклизация арилоксиметилотиофен-2-карбальдегидов приводит к тиено[3,2-с]хромен-карбальдегидам с большими выходами. Причем большие выходы наблюдаются в случае электродонорных заместителей, когда используются реакции кросс-сочетания и в случае электроакцепторных заместителей, когда используется фотоциклизация для этого процесса. Разработан фотохимический способ получения и изучены фотофизические свойства новых тиенохроменов и показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве красителей скрытого маркирования. Разработан способ получения бензобистиазолов, а также ранее неизвестных бистиазолобензотиадиазолов и бензотриазолов, основанный на окислительной фотоциклизации соответствующих бистиоамидов в присутствии хлоранила. Изучены фотофизические, электрохимические, электронные свойства полученных соединений, выявлена закономерность «структура-свойство». Показано, что ширина энергетического зазора для соединений с одинаковыми заместителями падает в ряду бензобистиазол, бистиазолобензотриазол, бистиазолобензотиадиазол. Также изучены спектроэлектрохимические свойства полученных полимерных плёнок, осаждённых на ИТО электроды. Полимерные плёнки изменяют окраску при изменении приложенного потенциала, обладают хорошей электрохимической стабильностью, высокой контрастностью, что делает их перспективными кандидатами для применения в электрохромных устройствах. По данной

работе было опубликовано 15 тезисов докладов международных и всероссийских конференций и 6 статей по профильной химической направленности.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Кто бы хотел задать вопрос?

Член диссертационного совета – д.х.н. Казанцев Максим Сергеевич

Спасибо за очень интересный доклад. Безусловно, это очень комплексная и красивая оригинальная работа. У меня два небольших вопроса. Вы говорите, что у Вас плёнки обладают электрохимической стабильностью. Я бы хотел уточнить, что Вы под этим подразумеваете в данном случае. Второй вопрос про электрохромные свойства. Насколько я помню, Вы отдельно получаете эти плёнки, потом отдельно в другой растворитель это всё помещаете и изучаете. Вы не сказали ничего насколько обратимо процессы изменения окраски? Можно ли обратимо менять, чтобы стёкла затемнялись либо обратно изменялись? Здесь же не наблюдаете ли Вы процессов частичного растворения плёнок, отслаивания?

Ульянкин Евгений Борисович

Спасибо за вопросы. Начну я, наверное, со второго вопроса. Изменение окраски является полностью обратимым, и быстро плёнки как было показано за секунду, возвращают свой исходный цвет при снятии приложенного потенциала. Дальше по электрохимической стабильности. Здесь был такой вопрос у меня потом в ответах. Здесь во многом зависит от самого соединения. Если соединение достаточно легко окисляемо, как вот такой трифенил-замещённый бистиазол, то у него наблюдается некая деградация в изменении поглощения при увеличении количества циклов переключения. Тогда как наши самые перспективные электрохромные материалы на основе битиофена показывают стабильное переключение. Мы засекали порядка часа вот эти переключения с промежутком в 5 секунд. Никакой деградации выявлено не было. Цвет полностью возвращается.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

Во-первых, хотела спросить про выходы, которые Вы говорили, Вы вообще выделяли их, или просто по ЯМР смотрели?

Ульянкин Евгений Борисович

Все приведённые выходы это уже полученные на руки выделенные, полностью очищенные соединения.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

Вот Вы показывали, что можно флуоресценцию делать на бумаге, да? Мы все знаем, что обычно, когда проверяют купюры, светят светом. Есть ли альтернативы, насколько они дешёвы, и вообще реально можно это будет использовать в качестве замены, импортозамещение там и так далее? Это не прорабатывался такой вопрос?

Ульянкин Евгений Борисович

На самом деле такой вот вопрос, именно как я бы сказал, финансовый вопрос, он не прорабатывался, не рассматривался. Но вот такие скрытые маркеры, они уже широко используются давно. Все купюры - они используют.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

Я понимаю, да, но у вас же новые соединения, как я понимаю. Они конкурентно способны или нет, по сравнению с тем, что уже сделано, например, квантовый выход там, ну, в смысле интенсивность или что-нибудь такое.

Ульянкин Евгений Борисович

Ну, они соизмеримы, но про финансовую вот часть я сказать ничего не могу.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

И знаете, вы показывали вот полимерные плёнки, а как полимеризация делается, то есть как вы их готовили, вы же показывали исходные соединения, а потом, полимеризацию. То есть каков метод полимеризации.

Ульянкин Евгений Борисович

Полимеризацию проводили на ИТО-стекле в растворе дихлорметана. Несколько циклов там засекали, двадцать.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

То есть фотополимеризация была?

Ульянкин Евгений Борисович

Нет, электрохимическая. Потом эти плёнки омывали, переносили в ацетонитрил и там уже исследовали. Там никаких отслаиваний, ничего не происходит. Растворения тоже не происходит.

Член диссертационного совета – д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна

И Вы это делали сами?

Ульянкин Евгений Борисович

Да.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А можно слайд четвёртый? Немножко в органическую химию вернёмся. Вот здесь вы сказали, что практически ничего не было известно. Значит, что-то всё-таки было известно.

Ульянкин Евгений Борисович

Дело в том, что... Я говорил о том, что для фотоциклизации использовалась иод-промотированная реакция Мэллори. Реакция Мэллори вообще сама по себе включает циклизацию соответствующих этиленов замещённых под действием различных окислителей, в частности, иода. А статей по вот такой вот фотоциклизации... Ну, там раз-два и обчёлся. Однако есть некоторые статьи по фотоциклизации по другой связи, вот между этим ароматическим ядром и тиофеном. Там чуть попросторнее.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Ну, такой тип всё равно немножко есть, да?

Ульянкин Евгений Борисович

Буквально пару статей.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

И что у них получалось? С чем ваши отличия от этой пары статей?

Ульянкин Евгений Борисович

Они получали конкретно полициклические соединения без функциональных групп различных. Ну, мы дополнительно ещё вводили функциональные группы, чтобы получить дальше конденсированные производные, которые могут быть использованы уже для сопряжённых систем.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А слайд шестой тогда можно? Вот литературно они какой из этих подходов использовали? Вот третий или четвертый?

Ульянкин Евгений Борисович

Литературно вообще приводится именно четвертый. Это классическая реакция Мэллори.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

С механистической точки зрения, четвертый как идёт? То есть там происходит иодирование? То есть насколько четвертый путь отличается от третьего с точки зрения механизма?

Ульянкин Евгений Борисович

Про это у меня тоже был вопрос. Ранее вот есть такая работа. Я просто привёл на похожих соединениях, была выполнена в институте органической химии в Москве. Они проводили тоже получение бензотиофенов по реакции Мэллори. И они постулировали о том, что происходит фотохимическое замыкание, получается предельное такое соединение, которое далее уже может переходить в радикал, либо просто по действием света, либо в присутствии иод-радикала. При этом они говорили о том, что если это просто проводить по действиям света, то наблюдается много побочных процессов. Это депротонирование, это перегруппировки различные. Тогда как наличие иод-радикала позволяет селективно сместить нас в сторону радикального процесса и получить соответствующий в нашем случае нафтобителиофен. То есть иод здесь выступает как некий окислитель, который дополнительно ещё фиксирует путь прохождения реакции через радикальность.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

И иодирование ароматики не происходит?

Ульянкин Евгений Борисович

Ну, не замечено.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

И тогда вот у Вас есть слайд 12. Вот здесь вы вводили иод, а потом проводили циклизацию. А может, не надо никакой иод вводить?

Ульянкин Евгений Борисович

Здесь дело в том, что это уже не реакция Мэллори. Здесь нет сопряжения вот в этом мостике.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А оно принципиально, да?

Ульянкин Евгений Борисович

Да. Мы проверяли эту реакцию и в других условиях, и добавляли иод извне, в различных концентрациях. Ничего не идет. Здесь необходимое наличие уже атома иода.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Так, ещё вопрос.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Знаете, вот в случае, когда у вас в бензольном кольце иод тоже фрагмент можно перевернуть, и у Вас будет другой изомер. Циклизация там, где акцепторный заместитель EWG. А вы его не наблюдаете. Вопрос, почему не наблюдаете? Это адекватные варианты, да, геометрически? Ну, вы так нарисовали, можно нарисовать по-другому. Вот здесь. Иод пойдет у вас в положение, где ближе к EWG, а не сюда. Если Вы кислород, просто в другую сторону повернёте. Там же одинарная связь у вас. Ну, загните её просто туда, и у Вас всё перевернётся. Будет адекватно. И должно быть два изомера. Никакой разницы не видно. Вот не там, где у Вас. Вот сюда, да.

Ульянкин Евгений Борисович

Сюда достаточно сложно ввести.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Да ничего сложного нет. Вот вы можете всю эту структуру перерисовать, и она у вас просто так же встанет в это положение. Это вы так на картинке нарисовали? Но в жизни-то...

Ульянкин Евгений Борисович

А, в смысле, потом в циклизацию. Ну, вообще, по сути, положение пятое в данном случае тиофенового ядра, оно всё-таки более активно. И нами были проведены синтезы обоих случаев. Давали одни и те же продукты.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Ну, я это понял. То есть пояснение. Второй вопрос. Вот по скрытому изображению, когда малонодинитрилом обрабатываете, в чем Вы видите здесь преимущество. Ну, если возьмём там просто какую-то лакмусовую бумагу и опустим, она у нас из жёлтой станет красной, тоже, можно сказать, скрытая. То есть, есть много примеров, когда мы просто берём что-то бесцветное и получаем окрашенное. Но, возможно, у вас есть какая-то такая особенность, которая говорит, что вот тут есть перспектива. Есть ли такая особенность?

Ульянкин Евгений Борисович

Это обычное скрытое маркирование, флуоресцентное. То есть, здесь особенность в том, что бумага, обработанная раствором тиенохромена, она просто флуоресцирует. А проявитель – это уже как бы сверх этого, в случае, если мы хотим всё-таки обнаружить эти метки без прибегания к ультрафиолетовому свету. То есть, в этом случае, при обработке проявителем у нас хроменные окрашиваются

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Ну, я понял. Если светлый, жёлтый становится. Таких примеров можно привести много. В чём особенность того, чтобы вот, допустим, это имеет практическое значение? Нет такой особенности. Там можно практически очень много реакций, которые приводят каким-то окраскам.

Ульянкин Евгений Борисович

В целях проявления, да, можно использовать что угодно с подвижным метильным протоном.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Ну, я бы сказал, вот у Вас есть гашение люминесценции происходит. Возможно, это является каким-то дополнительным фактором, который говорит о том, что в данный случай есть особенности. Так, теперь ещё был вопрос. У вас там мелькали и на картинках, и у вас в автореферате есть спектры ЭПР. Что это за спектры такие? Для чего они? Вот здесь вот, да.

Ульянкин Евгений Борисович

Спектры ЭПР вообще, они позволяют нам показать наличие радикалов в системе. Это как некое доказательство в нашем случае для того, чтобы мы знали...

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

А можно посмотреть, что это за радикалы? Ну, вот вы рисуете это спектры, а что это за радикалы?

Ульянкин Евгений Борисович

Так, это вот такие вот радикалы. Первые, которые левые, это когда радикал у нас был в положении вот 5 тиофенового ядра, sp²-радикал. И второй, когда у нас радикал в фенильном ядре. Вот эти два соединения как раз разные.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

И у вас при этом ещё есть радикал иода. Да. Но вы его не видите.

Ульянкин Евгений Борисович

Но мы его не видим.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Вот отсюда возникает большой вопрос. Значит, да. И ещё Вы рисуете, что у вас есть там радикал растворителя, как я понимаю, да? Сигнал растворителя. Значит, радикал растворителя есть, радикала иода нет. Ну, в общем, какое-то пояснение бы здесь дать нужно, наверное. Нет таких пояснений?

Ульянкин Евгений Борисович

Здесь нет. Спасибо, больше вопросов нет.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Спасибо за доклад, за интересную работу. Тоже этот вопрос, тоже вот эти картинки, по ЭПР, тоже сейчас, по ним возник вопрос. Можно предыдущий слайд? Вы полагаете, что вот радикала такого типа настолько долгоживущий, что можно их, так сказать, облучить, аккуратненько заморозить раствор, или сначала заморозить, потом облучить и снять ЭПР-спектр?

Ульянкин Евгений Борисович

Ну, если мы не замораживали до 77 К, то никаких сигналов у нас и не образовывалось. Предполагалось, что в срок жизни 10^{-8} секунды у радикала.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну, тогда уточнение. То есть тогда вот эти ЭПР-спектры, они сняты как, ну, типа в приборе ЭПР-спектрометрия облучалась? То есть вещество облучалось и снималось?

Ульянкин Евгений Борисович

Да в процессе облучения.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

А, ну понял. Окей, спасибо. Тогда можно еще слайд, где был механизм циклизации тиоамидов, да? Окислительную, через таутомеризацию. Вот первая стадия мне любопытна. Ну, тут, кстати говоря, не обоюдоострые стрелки надо на первой стадии вот этой писать, а обратимые стрелки. Потому что обоюдоострые стрелки, ну, это химический процесс, обоюдоострые стрелки рисуют между резонансными каноническими структурами.

Ульянкин Евгений Борисович

Согласен.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

У меня такой вот вопрос, а вот обычный тиоамид все-таки так просто не подвергается таутомеризации? Что тут является драйвером?

Ульянкин Евгений Борисович

Здесь именно облучение. То есть если проводить этот процесс так же с хлоранилом, как окислителем, но без облучения, то ничего не идет.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Нет, это я понимаю, но просто таутомеризация при фотооблучении это как-то известная штука такая, или так необычная.

Ульянкин Евгений Борисович

Вот здесь этот механизм выглянут уже исходя из того, что в системе, грубо говоря, у нас больше ничего не может поглощать на этой длине волны. Хлоранил не поглощает, растворитель не поглощает. Остается тиаамид.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну понятно, но тут может быть как-то логично было как вариант, ну, то есть типа дискуссия такая небольшая, но короткая. То есть предположить, что может как-то сначала образование как-то фото возбужденной молекулы, а потом уже отрыв протона, в смысле, перенос водорода, атома водорода, и как-то там пошло-поехало, а не фототаутомеризация. Ну окей, ладно. Ещё можно вот слайд, где была таблица с фотофизическими свойствами, там две таблицы было, вот вторую именно. Вроде в докладе Вы говорили, что наблюдаются необычно большие Стоксовы сдвиги. Вы как, чем это объясняете? Ну если это типичная флуоресценция, то откуда такие большие Стоксовы сдвиги?

Ульянкин Евгений Борисович

Здесь из-за того, что есть вот этот вот комплекс внутренним переносом заряда, у нас релаксация затруднена у молекулы, потому что заряд, в общем, бегаёт по всей вот этой сопряжённой системе.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну и что, много молекул, где заряд бегаёт по всей сопряжённой системе, тем не менее, типичная флуоресценция, ну, Стоксовы сдвиги маленькие.

Ульянкин Евгений Борисович

Ну да, особенность такая вот у этих хроменов получилась. Это не только вот конкретно этих, но и всех других, которые мы получали

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну, я понимаю, но у тебя как-то объясняется это, наверное, объяснение есть какое-то? Почему при типичной флуоресценции, если это действительно флуоресценция, наблюдаются большие Стоксовы сдвиги? Любопытно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Сколько должно быть обычно?

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну, для флуоресценции меньше 50 точно, минимум. То есть это очень большие Стоксовы сдвиги, которые предполагают, что происходит при этих актах фотовозбуждения и релаксации в основном состояние большое изменение геометрии. Нет, ну здесь то, что нарисовали, тут никакого изменения геометрии нет. Просто перераспределение электронной плотности.

Ульянкин Евгений Борисович

Да, но при этом это у нас не ароматическое ядро, оно выгибается.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну, смотрите, практически в любых этих системах донор-акцептор там тоже, перераспределение большой электронной плотности, то есть сильно заряд гуляет. Был нейтральный молекул, старт цвиттерион, то есть на разных концах заряды это, так сказать, распределены. Тем не менее, Стоксов сдвиг узкий при типичной флуоресценции.

Ульянкин Евгений Борисович

Здесь вот это центральное ядро именно с кислородом, оно способно выгибаться из-за того, что оно не ароматическое полностью. Здесь нет неопредельной связи.

Член диссертационного совета – д.х.н., Артемьев Александр Викторович

Ну, окей, это все дискуссионно, поэтому спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, еще вопросы кто-нибудь хочет задать? Ну, наверное достаточно. По-моему, прошли практически по всей. Так, а вот 24-й слайд, давайте посмотрим. Это чисто для меня обучающий. А вот эти значения, они расчетные? Они откуда берутся?

Ульянкин Евгений Борисович

Это получено исходя из потенциала окисления и восстановления.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

А, то есть это электрохимически получили, да? Считать пытались, оно совпадает, не совпадает?

Ульянкин Евгений Борисович

Считать в данном случае не пытались. Пытались для нафтобитиофенов, там другая история.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Угу, понятно. Так, еще какие-то вопросы появились? Да, Ольга Анатольевна.

Член диссертационного совета – д.х.н., Лузина Ольга Анатольевна

А подскажите, пожалуйста, почему 4 ртутные лампы? Что будет, если взять всего две, не хватает?

Ульянкин Евгений Борисович

Вообще скорость реакции прямо пропорциональна количеству светового потока, который, по сути, прямо пропорционален мощности испускаемого света, которое попадает на экспериментальную смесь. Просто увеличением количества ламп мы увеличиваем световой поток.

Член диссертационного совета – д.х.н., Лузина Ольга Анатольевна

А можно было взять ртутные лампы высокого давления?

Ульянкин Евгений Борисович

Ртутные лампы высокого давления, там немного другой спектр.

Член диссертационного совета – д.х.н., Лузина Ольга Анатольевна

Ну, со светофильтром.

Ульянкин Евгений Борисович

Ну, можно было, но зачем, если есть более дешевые ртутные лампы низкого давления?

Член диссертационного совета – д.х.н., Лузина Ольга Анатольевна

Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, еще вопросы? Ну, хорошо, спасибо. Присядьте пока. Дальше у нас идет выступление научного руководителя. На момент подачи документов он работал в Омском государственном техническом университете. Это доктор химических наук, профессор Фисюк Александр Семенович. Сейчас он представляет Балтийский федеральный университет. К микрофону, пожалуйста.

Научный руководитель — д.х.н., проф. Фисюк Александр Семенович

Должен характеризовать диссертанта. Ну, Евгений Борисович, я знаю его давно. Он у меня был дипломником и когда в бакалавриате учился, и когда в магистратуре. И за все это время он все показал с самой лучшей стороны то, что он вырос за время подготовки диссертации как сложившийся специалист. Это, я думаю, что мы поняли. Но вот человек, который занимается органическим синтезом, экспериментальная химия, у него должны быть еще правильно поставлены руки. Так вот, у него очень хорошо поставлены руки. Вот этот вот химический реактор для flow chemistry, он собрал собственными руками, он освоил там 3D-принтер, он делал все детали к нему, и он уже не один такой реактор собрал. И он начинал вот эту фотохимическую химию. Это у нас была новая просто-напросто тематика. И мне кажется, сейчас все работают на его реакторе, и много кто занимается у нас как раз фотохимией. Я считаю, что он вполне сложивший специалист, вырос, даже перезрел немножечко, нужно было защищаться давно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Соответствует искомой специальности и искомой степени?

Научный руководитель — д.х.н., проф. Фисюк Александр Семенович

Безусловно, соответствует искомой степени, и, конечно, я не могу по-другому сказать, конечно.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Теперь слово предоставляется Сергею Сергеевичу для оглашения документов, поступивших в адрес совета.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Начнем с заключения организации, в которой выполнялась работа. Это Федеральное государственное автономное образовательное учреждение Высшего образования Омский государственный технический университет. Диссертация «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» выполнена в Омском государственном техническом университете. В период подготовки диссертации соискатель Ульянов Евгений Борисович работал в Омском государственном университете в должностях младшего научного сотрудника, и в Омском государственном университете в должностях младший научный сотрудник, ассистент, а также в период с 1 октября 2019 года по 30 сентября 2023 года обучался в очной аспирантуре Омского государственного технического университета по направлению 1.4.3 «Химические науки. Органическая химия». В 2016 году соискатель Ульянов Евгений Борисович окончил бакалавриат. В 2018 - магистратуру Омского государственного университета. Диплом об окончании аспирантуры по направлению 04.06.01 с приложением к нему выдан в 2023 году Омским государственным техническим университетом, справка о сдаче кандидатских экзаменов и справка об обучении выдана в 2025 году. Научный руководитель - доктор химических наук профессор Фисюк Александр Семенович. Заключение о работе принято на заседании кафедры химии и химической технологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Омский государственный технический университет, присутствовали на заседании 23 человека. За - 23 человека, против — 0, воздержались - 0. Протокол номер 6 от 17 мая 2025 года. Подписано председателем заседания доктором химических наук профессором А.В. Мышляцевым и секретарем - учебным мастером кафедры химии и химической технологии Омского государственного технического университета И.М. Епендиевой. Заключение утверждено проектором по научной и инновационной деятельности Федерального учреждения высшего образования Омского государственного технического университета доктором технических наук доцентом Ложниковым Павлом Сергеевичем 30 мая 2025 года. К заключению приложена выписка из протокола общего собрания работников структурного подразделения кафедры химии и химической технологии, кратко я пробежусь по нему. Председатель - заведующей кафедрой А. В.

Мышлевцев, секретарь - учебный мастер И.М. Епендиева, присутствовало 23 человека, слушали доклад Ульянкина Евгения Борисовича по диссертационной работе «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола». Далее, в выписке заключается, что актуальность, степень проработанности, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследования сомнения не вызывают. По публикациям. Опубликовано соискателем по теме диссертации 6 статей и 15 тезисов докладов. Далее идет список статей и докладов. В резолюции сказано, что диссертационная работа соответствует требованиям, установленным в положении пункта 14 положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой самостоятельно научно-квалификационную работу, не содержит заимствований материалов без ссылок на автора и источник заимствования. Диссертационное исследование не содержит результаты научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на соавторов. Диссертация «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия». Далее результаты голосования за - 23, против - 0, воздержались - 0. Председатель заседания Мышлявцев Александр Владимирович, секретарь заседания Епендиева Ирина Михайловна.

Далее у нас идет отзыв ведущей организации, который подготовлен Пермским федеральным исследовательским центром. Рассмотрев диссертацию диссертационной работы Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» в соответствии с положением утверждения ученых степеней, отмечаем следующее, что актуальность темы исследования, ее научная и теоретическая практическая значимость сомнений не вызывают, структура и содержание работы полностью приводятся в заключении ведущей организации и тщательно рассмотрены. И в качестве заключения говорится, что достоверность выполненных автором исследования сомнений не вызывает, автореферат диссертации имеет адекватное содержание, по работе имеются мелкие замечания, относящиеся к оформлению. Я их полностью прочитаю. 1) На схеме 1.3 указан 3-арилбифенил, когда на странице 43 дан 2,3-дифенилтиофен. Из этого не вполне понятен результат. Я думаю, соискатель понятнее разъяснит, что к чему, на дополнительных слайдах. На странице 59 не указана концентрация вещества в растворе, на странице 59 грамматически неправильно построена последняя фраза, на странице 62 описка в первом абзаце «для» ни к чему не относящееся, на странице 39 название таблицы 1.1 неверно, надо синтез 1,2-диарилэтан-1-ов, также непонятно, почему везде диарил, хотя используются гетероциклы. И последнее замечание,

на странице 43 соединение 1.16 не относится к бензотиазолам. Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной и логически завершенной научно-квалификационной работой, завершенной творческими содержательными исследованиями, которые вносят существенный вклад в химию гетероциклических соединений. Указанные замечания не снижают общего, весьма благоприятного впечатления от работы, и, резюмируя вышесказанное, можно заключить, что диссертационная работа Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» по своей актуальности, новизне, практической значимости полностью соответствует пунктам 9-14 положения о присуждении ученых степеней, а ее автор - Евгений Борисович Ульянкин заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3 Органическая химия. Отзыв обсужден на заседании отдела органического синтеза Института технической химии УрО РАН филиала ПФИЦ УрО РАН, протокол №2 от 26 июня 2025 года. Присутствовало 20 человек категории «научный персонал». Отзыв подготовлен доктором химических наук профессором Шкляевым Юрием Владимировичем. Подписан 4 июля 2025 года Шкляевым Юрием Владимировичем. Его подпись заверил зам директора ИТХ УрО РАН Вальцифер В.А. И отзыв ведущей организации утвержден директором Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, членом-корреспондентом УрО РАН, доктором технических наук, профессором Олегом Анатольевичем Плеховым.

Далее у нас 4 отзыва на автореферат с высокой оценкой работы. Первый отзыв подготовлен доктором химических наук, профессором кафедры технологий органического синтеза химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого президента России Бориса Николаевича Ельцина. Бельская Наталия Павловна подписала отзыв. Отзыв без замечаний.

Второй отзыв подготовлен заведующим кафедрой химии Санкт-Петербургского Лесотехнического университета, профессором, доктором химических наук Васильевым Александром Викторовичем. Есть два вопроса к автореферату. 1) По какому механизму протекает образование веществ 1.16b-k из 1.15b-k, схема 2 и 3? Какую роль выполняет элементарный иод в этой реакции? И 2) На чем основано утверждение автора диссертации, что при электрохимическом окислении соединений 1.26n,m и 1.28n,m и других имеет место полимеризация по терминальным положениям тиафеновых циклов?

Страница 9, второй абзац.

Следующий отзыв подготовлен доктором химических наук, заведующим лабораторией фотоактивных соединений Иркутского института химии имени Фаворского Львовым Андреем Геннадьевичем. В отзыве есть два вопроса. 1) Можно ли использовать обычные колбы из боросиликатного стекла для проведения реакции Мэллори в синтезе гетероциклических аналогов трифенилена? Опыт других научных групп показывает, что при использовании УФ-света с максимумом 365 нм использование кварцевых реакторов не всегда обязательно. И 2) Можно ли использовать УФ-свет с длиной волны 365 нм для циклизации производных 3-арилоксиметил-2-иодтиофена?

И последний отзыв, подписанный кандидатом физико-математических наук, ведущим научным сотрудником Института катализа имени Борескова Гренёвым Иваном Васильевичем, также с двумя вопросами. 1) Для получения бензобистиазолов Вы использовали хлоранил в качестве мягкого окислителя. Почему был выбран хлоранил и рассматривались другие фотосенсибилизаторы/окислители? 2) Практическая значимость работы декларируется через потенциальное использование соединений в электронике и люминесцентной маркировке. Проводились ли тесты в реальных устройствах (электрохромных элементах, сенсорах) или речь идёт пока о модельных исследованиях.

Все отзывы были положительные. Соискатель может ответить на вопросы.

Ульянkin Евгений Борисович

Мы начнём с ответа на отзыв ведущей организации. На схеме 1.3 указан диарилбистиенил, тогда как на странице 43, это нижняя схемка, дан дифенилтиофен. Здесь необходимо просто сказать, что в общем случае мы использовали диарилтиофены. Однако в качестве модельных соединений был использован конкретный один сложный эфир, содержащий один тиенильный, один фенильный фрагмент. Поэтому на разных страницах просто по-разному это постулируется, но в общем случае реакция идёт по вот этому пути. На странице 59 не указана концентрация вещества в растворе. Это по поводу скрытого маркирования. Здесь не указана какая концентрация раствора тиенохромена была использована. Написали. Концентрация была приблизительно 10^{-3} моль на литр. Со всеми грамматическими ошибками, описками мы в целом согласны. В пятом вопросе про «непонятно почему используются гетероциклы, а указаны диарилы». Просто в нашем понимании диарил это общее понятие. Диарил в себя включает дигетарил. Это не разные два понятия. Одно общее, второе частое. Здесь, конечно, можно подискутировать. Если так постулировать, можно записать диарил, арил-гетарил и дигетарил. Со всеми остальными согласны. Это всё грамматические ошибки.

Теперь по поводу отзывов на автореферат. По какому механизму протекает образование веществ? Мы это уже обсудили на стадии ответов на вопросы. Вот, кстати, у меня приведена копия с той статьи, с Москвы, о которой я говорил. На чем основано утверждение, что при химическом окислении имеет полимеризация именно по терминальным положениям тиафенового цикла. Здесь вот я дополнительно привёл расчётные положения граничных орбиталей. Как видно, основная электронная плотность у нас концентрирована вдоль основной части молекулы. То есть вот эти боковые заместители, которые в третьем положении арильные, они практически не участвуют в электронной плотности. Так как электронная плотность концентрирована вдоль всей молекулы, основные положения, по которым может идти электрохимическое окисление, это у нас либо положение 2, либо положение 3 терминальных тиафеновых ядер, остальные просто закрыты стерически. Ну и так как положение 2 более активное, было решено, что окисление идёт именно по ним.

Так, теперь отзыв Львова Андрея Геннадьевича. Можно ли использовать обычные колбы из боросиликатного стекла для реакции Мэллори? Ответ - можно. Почему мы это не делали? Потому что мы делали дополнительный синтез для тиенохромонов, которые требовали света 254 нм. Там боросиликатное стекло уже нельзя использовать. А так как установка у нас одна на все эти синтезы, поэтому мы и там и там кварц использовали. Можно ли использовать 365 нм для циклизации, для получения хромонов? Мы пытались, использовать этот свет нельзя, и всё это просто по причине того, что в этой области исходные феноксиометилтиафены не поглощают. Ну и, соответственно, реакция не шла. Она шла очень медленно, и то только по причине того, что свет при 365 нм не монохромный, а ширину имеет. Но это очень медленно, очень маленькие выходы, поэтому 254 нм было нормально.

Для получения бензобистиазолов используется хлоранил в качестве мягкого окислителя. При тестировании проведения этой реакции было использовано, в качестве окислителя мы ещё использовали перекись водорода. Также был использован кислород воздуха в реакции с Эозином. Реакцию с Эозином я тоже приводил, она выдает просто выходы пониже. С перекисью выходы ещё ниже, там порядка 30% выход этих бистиазолов. По поводу других фотосенсибилизаторов был использован ещё и Эозин, и использовали ещё рибофлавин тетраацетат. Однако в этих случаях тоже выходы были невысоки, но с Эозином вот 58%, с рибофлавином, если мне память не изменяет, вообще реакция не пошла. Так, практическая значимость декларируется через потенциальное использование в электронике или люминесцентной маркировке, проводились ли тесты

или пока речь идёт о модельных соединениях. Здесь с какой стороны понимать, что такое реальное устройство, является ли вот эта вот электрохимическая ячейка, в которой мы делали электрохромные стёкла, реальным устройством или это как пилотная такая установка. Всё, что мы сделали, всё привели к работе. Никаких дополнительных устройств пока более ещё не было разработано.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Так, принимаем ответы? Да, всё хорошо. Тогда переходим к выступлениям оппонентов. И первый оппонент у нас доктор химических наук, профессор Краснокутская Елена Александровна, заведующая кафедрой Томского Политехнического университета. Она не смогла присутствовать на нашем заседании по уважительной причине, и Сергей Сергеевич зачитает её отзыв.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Я полностью зачитаю отзыв Елены Александровны. Конденсированные производные тиафена и тиазола находят широкое практическое применение при создании сенсоров, солнечных элементов, транзисторов, биомедицинских устройств для детектирования газов, биомолекул и ионов, а также в качестве биологических люминесцентных зондов. Кроме того, отдельные представители проявляют биологическую активность. Ульянов Евгений Борисович пытается разработать фотохимические методы синтеза бензотиафена, тиено[3,2-с]хроменов и бензобистиазолов, поскольку такой подход позволяет проводить реакции без агрессивных реагентов в более экологически благоприятных условиях и с лучшими результатами, чем при использовании традиционных методов. Впервые показано, что 4,5-диареозамещенные эфиры тиафен-2-карбоновых кислот в условиях фотохимической циклизации, промотируемые молекулярным иодом, способны превращаться в конденсированные производные бензотиафена с высоким выходом. На основе полученных соединений были получены новые молекулярные структуры по типу донор-акцептор-донор, где в качестве акцепторных звеньев выступали 1,3,4-оксадиазол и 1,3,4-тиадиазол. Были исследованы их физические, электрохимические, и электронные свойства. В результате фотохимической циклизации получен широкий ряд производных тиено[3,2-с]хромена с потенциальной биологической активностью, проведен сравнительный анализ влияния заместителей на результат фотохимической и традиционной палладий-катализируемой реакции циклизации 4-арил оксиметилтиофена. Показано, что выход фотохимической реакции

повышается в присутствии электронно-акцепторных заместителей. Электронно-донорные заместители благоприятствуют альтернативному процессу. На основании данных кинетических исследований установлен ряд активностей фенокситиофенов в фотохимической циклизации. В представленной работе впервые была исследована фотоциклизация бистиазидов в присутствии хлоранила. Предложен механизм процесса, включающий предварительную стадию изомеризации тиазидов в имидотиовые кислоты. Последняя склонна к окислению, что в дальнейшем обеспечивает селективное образование труднодоступных бензобистиазолов. Используя найденный подход, Ульянов Евгений Борисович синтезирует ранее неизвестные дитиазолобензотиазиды и дитиазолобензотриазиды. Начальная часть работы посвящена изучению свойств полученных конденсированных производных тиафена и тиазола. Молекулярная структура полученных соединений доказана современными методами. Установлено, что новые полученные соединения представляют практический интерес в качестве красителей для скрытого маркирования, люминофоров, а также могут применяться в электрохромных устройствах. В целом, хочется отметить значительный объем синтетической работы, успешно проведенной автором. Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа Ульянова Евгения Борисовича является законченным оригинальным исследованием. Полученные результаты представляют значительный интерес для химии гетероциклических соединений, значительно расширяют спектр синтетических процедур, обеспечивающих получение практически важных продуктов. Положения и выводы диссертации обоснованы экспериментальными данными о разработанных реакциях в структуре синтезированных соединений и их физико-химических свойств. Исследования были поддержаны Российским научным фондом, что дополнительно подтверждает актуальность и ценность выполненной работы. Результаты исследования обсуждались на конференциях различного уровня и отражены в шести статьях опубликованных в рецензируемых журналах рекомендуемых ВАК. Представленная диссертация изложена на 156 страницах, содержит 21 рисунок, 97 схем и 11 таблиц. Структура ее традиционна, введение, аналитический обзор информации по теме диссертации, глава с обсуждением собственных результатов автора, экспериментальная часть с описанием синтетических процедур, выводы по работе и список литературы. Аналитический обзор посвящен рассмотрению методов синтеза производных бензобистиафена и бензобистиазола. Составлено основание изучения 172 литературных источников в целом за период 2010 - 2021 годов. За последние 5 лет более 20 источников, изложен на 30 страницах. В заключение автор делает вывод, что несмотря на достаточно широкий спектр методов синтеза производных бензобистиафена и

бензобистиазола, ощущается недостаток универсальных, простых в исполнении синтетических процедур. Таким образом, следует констатировать, что диссертация Ульянкина Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиофена и тиазола» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития органической химии и современного органического синтеза. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям, изложенным в пунктах 9.14 положения о присуждении ученых степеней, утвержденного в постановлении правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года номер 842, а ее автор Ульянкин Евгений Борисович заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия. Химические науки». В конце приводятся вопросы и некоторые замечания, которые возникли при ознакомлении с работой. 1) На основе кинетических данных (страница 56, таблица 2.1) приведен ряд активностей замещенных феноксиметилтиофенов в реакции фотоциклизации. Объясняет ли предполагаемый механизм влияние заместителей на результат процесса. Почему соединение 2.5a оказалось в этом ряду наименее реакционно способным, несмотря на то, что выход продукта циклизации 2.14a за 5 часов составил 90%. В то время, как, например, конверсия метильного производного 2.12a за 6 часов составила 20%. Схема 2.6. 2) Вопрос-замечание. По нашему мнению, кинетическое исследование следовало бы описать более детально, чем это сделал автор. Кроме того, спектры поглощения следовало сопровождать информацией о концентрации исследуемых растворов и растворителей, используемые для анализа. 3) На странице 63 представлена схема многостадийного синтеза, при этом в тексте указано, что диазосоединение получалось *in situ*, что не соответствует синтетической процедуре, описанной на странице 124. В разделе экспериментальной части отсутствуют данные о структуре соединения 3.10. На странице 56, 76 автор указывает на использование в работе метода масс-спектрометрии, при этом в экспериментальной части описание масс-спектров синтезированных соединений не приводится. И шестое, последнее. На страницах 61, 62 автор пишет о предполагаемом механизме фотохимического синтеза производных бензотиазола. Были ли попытки провести теоретические квантово-химические исследования обсуждаемой реакцией? Отзыв оппонента, доктора химических наук, профессора Краснокутской Елены Александровны, подписан 12 августа 2025 года, подпись заверена исполняющим обязанности ученого секретаря В.Д. Новиковой. Можно отвечать на вопросы.

Ульянкин Евгений Борисович

Первый вопрос: приведен ряд активности для замещенных феноксиметилтиофенов в реакции фотоциклизации. Объясняет ли предполагаемый механизм влияние заместителей на результат процесса? Действительно, приведена табличка, где было показано, что скорость фотоциклизации получения тиенохроменов не зависит от того, какой это заместитель, донорный или акцепторный, а зависит от поглощения вещества на данной длине волны, на 254 нм. И эти заместители влияют на положение максимума в спектрах поглощения. Батохромные и гипсохромные сдвиги возникают. Здесь задается вопрос, почему метильное производное, почему выход у него составляет 20%, хотя по сути, если посмотреть на эту табличку, то метильное производное вступает в реакцию быстрее, чем соединения, содержащие карбонильную группу. Здесь важно тоже сразу разграничить два понятия, это степень конверсии и выход реакции. Конверсия была довольно быстрая, метильное производное очень быстро циклизовалось. Но дополнительно с этим, так как соединение было достаточно донорным, оно гораздо легче окислялось. И процессы фотоокисления тоже сказывались. Наблюдалось значительное осмоление реакционной смеси, в связи с чем выход был ниже, чем в случае, когда содержалась карбонильная группа.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Так, можно уточнить, то есть я правильно понял, что на самом деле в диссертации речь была о выходе 20%, а не о конверсии 20%. Спасибо.

Ульянкин Евгений Борисович

Да. Дальше, кинетические исследования стоило бы описать подробнее. Изначально описание было чуть подробнее, но чуть-чуть подсократили, когда увидели просто, что кинетика зависит только от спектров поглощения, но не зависит от структуры. Поэтому так получилось. По поводу того, что следовало добавить растворитель и концентрацию, да, действительно забыли добавить на схемку данные. Запись спектров проводили в ацетонитриле, концентрация порядка 10^{-5} моль на литр. По поводу реакции образования диамина, здесь действительно были излишни квадратные скобки, потому что они должны использоваться для каких-то короткоживущих полупревращений. В нашем случае вот это диазосоединение было выделено, но без очистки оно пускалось дальше. То есть конкретный выход его мы сказать не можем и так далее. Вообще вот этот набор реакции проводили по конкретным литературным источникам. Это довольно описанная тема. На бензотиазолах. На бензотриазолах мы просто этот же самый способ распространили. И в

разделе экспериментальной части отсутствуют данные о структуре. Здесь просто недопонимание, данные приведены в начале экспериментальной части, где сказано, какие соединения получены уже по известным методикам. По использованию масс-спектрометрии действительно следовало бы добавить. Не отрицаю. Потому что, когда рассматривали кинетику, часто не обращались. По поводу теоретически квантово-химических исследований здесь дело в том, что этот механизм мы выдвинули не так давно, и квантово-химических исследований не успели провести. Это может как план на будущее работы.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Если вопросов нет, хорошо, присядьте. И выступает наш второй оппонент. Это кандидат химических наук Семенов Николай Андреевич, заведующий лабораторией гетероциклических соединений нашего института.

Официальный оппонент — к.х.н., Семенов Николай Андреевич

Добрый день, уважаемые члены диссертационного совета. В отзыве профессора Краснокутской уже многие детали сказаны, поэтому я постараюсь покороче. Нам представлена очень интересная синтетическая работа, тем не менее, с определенными возможными приложениями. Работа большая. Когда я получил предложение оппонировать, я сразу Александру Семеновичу написал, что же вы раньше не защищались, шесть статей, 156 страниц. В работе описано больше 170 новых соединений. Часть из них в виде смеси E/Z изомеров, но тем не менее, очень большой объем работы. Соответственно, это большой плюс соискателю. Работа, естественно, обладает большой актуальностью и ее синтетическая часть, и ее физико-химическая часть. Понятно, что методы фотохимии сейчас очень популярны, все этим занимаются. У этих подходов есть, конечно, свои плюсы. Эти методы позволяют проводить реакции в очень комфортных условиях. Да, не у всех может быть доступ к таким экспериментальным установкам, которые соискатель собрал, но на самом деле эти установки собираются достаточно просто, компоненты все доступны поэтому при желании, в любой лаборатории, такую установку можно создать, и эти синтетические протоколы вполне можно воспроизвести. Что мне нравится, что эти методы фотохимические не просто применяются, а проводятся сравнения с более классическими методами, и в ряде случаев показываются насколько эти методы могут быть выигрышны по сравнению с какими-то более ранее известными и привычными методами химического синтеза. В этом, конечно, значительная изюминка

данной работы. Физико-химическая часть работы — это, конечно, в определенной степени приложение к синтезу. Все-таки работа по органической химии защищается, но тем не менее сделана достаточно хорошо, хотя во многом в этой части не достаёт аспекта обсуждения. Не всегда понятно, насколько полученные показатели, полученные данные лучше/хуже каких-то известных в литературе соединений, но тем не менее результаты прочтения достаточно интересные и привлекательные. Что касается литобзора, литобзор большой, чисто синтетический, достаточно хорошо вводит в проблематику синтетической части. При этом, опять же, в обзоре не хватает аспекта обсуждения, то есть он достаточно фактологический. Заключение по литобзору очень короткое, если не сказать лапидарное, хотелось бы, конечно, немножко больше обсуждения, но это на будущее замечание. При этом в литобзоре совершенно нет ничего про оптоэлектронные свойства обсуждаемых соединений. Мне кажется, такая часть обзора могла бы быть очень большой, конечно, работа и так объёмная, но все-таки она могла бы подчеркнуть достоинство именно физико-химической части работы. Что касается экспериментальной части, все протоколы описаны достаточно хорошо, подробно. Мне кажется, их можно вполне воспроизвести, если получить доступ к фотохимической установке. Все соединения описаны одинаковым набором свойств. Для всех соединений приводится спектр ЯМР, включая в ряде случаев использованные двумерные техники ЯМР для однозначного установления строения. Приводятся ИК спектры, приводится корректный элементный анализ, что, конечно, странно даже говорить об этом, но за последнее время я обратил внимание, что этим аспектам часто пренебрегают. В данном случае для всех соединений получен корректный элементный анализ, получены аутентичные аналитические чистые образцы. Это, конечно, заслуга соискателя. Евгений Борисович явно проявил упорство и настойчивость в получении аналитических образцов. Все работы, всю синтетическую часть довел до высокого качества. Евгений Борисович в этом отношении, конечно, молодец. При этом, действительно, как отмечает профессор Краснокутская, нет ни одного масс-спектра, что несколько странно. Масс-спектры и элементный анализ — это не взаимозаменяемые методы, и общая совокупность экспериментальных данных, конечно, выглядела бы более выигрышно, если бы такие данные присутствовали. Масс-спектров нет. Ну, мне, конечно, возможно, это мой личный взгляд, но мне, конечно, не хватает данных рентгеноструктурного анализа. В работе приводится только один результат рентгеноструктурного анализа для конкретной задачи установления региоизомерии. Мне бы, конечно, хотелось видеть больше данных рентгеноструктурного анализа, соединения интересные, и там было бы о чем поговорить. Но, видимо, в доступе напрямую рентгеноструктурного анализа не было. Но я думаю, что приведенных данных в целом

достаточно для однозначного установления состава, состояния и чистоты полученных продуктов. Что тоже важно.

В работе никак не используются расчетные методы. Это, конечно, сильно бы украсило эту же работу, позволило бы сделать некоторые, возможно, выводы. В частности, Константин Петрович спрашивал по поводу сравнения параметров ширины запрещенной зоны или энергетической щели для полученных соединений. На самом деле сравнивать с расчетом довольно было бы сложно, потому что когда Вы рассчитываете, Вы проводите расчет в газовой фазе, прямой электронный процесс отрыва или присоединения электрона, когда вы делаете измерения электрохимические, Вам еще нужно учитывать влияние растворителя, влияние энергии сольватации. И здесь напрямую проводить сравнение расчетных и экспериментальных методов довольно сложно. Можно строить некоторые корреляции в рядах однотипных соединений, но напрямую это, конечно, не сравнивается. Расчетные методы не используются. Мне кажется, это некоторый недостаток, но на общую оценку это конечно не влияет. Работа и так большая, полноценная, красивая, объемная.

По основному содержанию работы, очень хорошо, что сравниваются различные синтетические методы. Выходы в полученных соединениях чаще всего весьма хорошие, что тоже позитивно говорит о результатах проделанной работы. Ну и некоторые приложения тоже освещены, тоже достаточно интересные результаты, какой-то потенциал практического развития, как мне кажется, все-таки есть.

Если переходить к замечаниям, то я бы выделил следующее. Во-первых, если вернуться к сравнению различных синтетических подходов, на странице 42 приводится сравнение различных методов циклизации соединений 1.15 в бензобитиофены 1.16. При этом реакция, катализируемая комплексом палладия, показала худший результат. Известно, что подобные реакции весьма чувствительны к условиям проведения. Вопрос проводилась ли оптимизация такого кросс-сочетания, варьировался ли катализатор, основание, растворитель и так далее. Второй вопрос. Это касается ЭПР. Владимир Владимирович уже действительно спрашивал. На странице 50 приводятся спектры ЭПР стеклованных растворов в процессе облучения. В тексте диссертации ничего не сказано про моделирование спектров. Соответственно, вопрос проводилось ли и какое моделирование, и как соответствуют полученные спектры постулируемому механизму. Замечание номер три касается кинетических измерений. Ну, здесь я соглашусь с профессором Краснокутской. Все-таки не хватает некоторого описания кинетических экспериментов. Среди прочего указано, что концентрации измерялись с помощью ГХ-МС.

Соответственно, не указано, учитывалась ли чувствительность масс-селективного детектора к конкретным соединениям. А это, как известно, может повлиять на количественные измерения в ГХ-МС, без стандарта, без аналитического образца. Для конкретных соединений о количественных измерениях говорить достаточно сложно. В данном случае приводится ряд активности. Возможно, этого и было достаточно, но здесь я бы хотел услышать некие комментарии по этому поводу. Также указывается, что скорость реакции зависит от поглощения на выбранной длине волны. Я бы сказал, что более корректно было привести коэффициент экстинкции на конкретной длине волны. Далее вопрос касается бензобистиазолов. Действительно, эта работа достаточно интересная. В литобзоре указано, что методы синтеза таких соединений довольно сложные, часто недостаточно региоселективные. В данном случае нам демонстрируют высокую региоселективность получения именно таких угловых бензобистиазолов. При этом выходы в этих реакциях средние, неплохие, но средние, 53-75%. Соответственно, вопрос, с чем связаны потери? И я вот здесь в отзыве написал какова региоселективность, я имею в виду, с чем связана именно такая региоселективность процесса? И не наблюдалось ли все-таки образование других региоизомеров гетероциклической системы. И последнее замечание в разделе 2.3 приводится описание свойств полимерных пленок. Этот вопрос уже Максим Сергеевич задал. Меня тоже интересовал вопрос о стабильности таких пленок, о каких-то утилитарных качествах, то есть насколько долго такие пленки могут работать, не теряя для них своих свойств в процессе эксплуатации. Но я уже получил достаточно развернутый ответ, когда соискатель отвечал на вопрос Максима Сергеевича. В целом, работа, я считаю, хорошая, актуальная, обладает достаточно новизной, интересно, написана хорошо. Опечаток, на самом деле, не очень много, читать было действительно приятно. Видно, что над текстом серьезно поработали.

Вот, таким образом, я считаю, что по объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости, диссертация Евгения Борисовича «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» представляет собой законченную, целостную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи о синтезе и исследований фотофизических свойств конденсированных производных тиафена и тиазола, имеющие значение для развития органической химии и науки материала, работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует критериям изложенных в соответствующих пунктах положения о присуждении ученых степеней в действующей редакции. А ее автор, Ульянов Евгений Борисович, заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 «Органической химии». Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Николай Андреевич. Ответьте, пожалуйста, на вопросы.

Ульянкин Евгений Борисович

Спасибо большое за хороший отзыв и достаточно важные вопросы. По поводу вопроса про использование комплекса с палладием. Когда мы проверяли эту реакцию, мы проводили несколько различных параллелей. Использовали как тетракистрифенилфосфин палладия, использовали соли палладия, это ацетат палладия, хлорид палладия и палладий на угле. Варьировали также основания, использовали ацетат калия, поташ и сейчас из органических триэтиламин. И варьировали растворитель. ДМФА, ДМА были у нас как основные. Также проводили дегазацию - пропускали в ходе реакции и аргон, и азот, и все. И в данном случае приведены на самом деле наибольшие выходы этого процесса, это 42%. Действительно очень плохо идет, видимо, из-за каких-то стерических препятствий, которые возникают в этом месте.

По поводу ЭПР, в принципе, статья приведена внизу. У нас были расчетные ЭПР спектры, полосы указаны. В принципе, они хорошо коррелируют с данными, которые были получены. По поводу кинетических кривых, тоже в одной статье мы приводили конкретные кинетические кривые для различных соединений. В принципе, они неплохо ложатся на прямую. Коэффициент чувствительности на хроматоме мы учитывали, строили градуировочные кривые для, собственно, 100% растворов наших исследуемых соединений заранее, предварительно. И по поводу того, что не указаны коэффициенты экстинкции, вот, посчитали, привели. Ну, как бы они прямо пропорциональны поглощению, потому что на одной и той же концентрации в одних и тех же кюветах были записаны. Ничего не изменилось глобально.

Нет ли образования побочных каких-то стереоизомеров. Дополнительных каких-то изомерных структур не было обнаружено ни по ТСХ, ни по данным других видов анализов. Выходы такие получаются, потому что образуются побочные вещества, которые на ТСХ сидят на старте. По-видимому, это образуются какие-то димеры бистиоамидов, то есть замыкания по сере, либо происходит какое-то фотоокисление в процессе синтеза. То есть образование неких побочных продуктов, не связанных с вот этими бистиозолами. Ну, вот на этот вопрос в принципе я уже достаточно подробно ответил.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо, Николай Анатольевич. Удовлетворены?

Официальный оппонент — к.х.н., Семенов Николай Андреевич

Да, просто пару комментариев скажу. Во-первых, да, я удовлетворен ответами на вопросы первый, на второй, точнее, на первый и на третий. Просто эти данные все-таки стоило бы привести, чтобы этих вопросов не возникало. Вы проделали все-таки эту работу, то есть вы какую-то оптимизацию пытались проводить, до чего-то дошли, это стоило показать. Просто в тексте этого никак же не отражено, оптимизация паллидиевого кросс-сочетания. А это тоже результат. И по поводу кювет, одинаковая концентрация, это же тоже там, по-моему, в тексте не приведено, но я сейчас на память не помню, так было бы однозначно понятно, что независимость от концентрации. Вот коэффициент экстинкции, а вот, соответственно, константа скорости.

А можно спектр ЭПР показать и вот картинки со структурами? Ну вот, спектры-то достаточно простые, сверхтонкой структуры не особо видно, а как бы что из этих спектров можно извлечь? То есть, если у вас фенильный радикал, вероятно, там можно было бы ожидать расщепления на протонах какую-то увидеть?

Ульянкин Евгений Борисович

Ну здесь как бы да, изначально они были записаны для двух целей. Первое, это просто чтобы показать, что это процесс радикальный, в принципе. Ну и второе, чтобы понять по величине G разграничить, что радикал, действительно, находится либо в тиофеновом, либо в фенильном ядре.

Официальный оппонент — к.х.н., Семенов Николай Андреевич

Ну понятно. То есть, по факту, это просто подтверждение радикального процесса. О строении радикала здесь как бы говорить сложно. И всё-таки, почему такая региоселективность? Для бензобистиазола. Потому что интересно же получается.

Ульянкин Евгений Борисович

Да, на самом деле, для нас это тоже стало открытием, в какой-то мере. То есть, изначально, когда всё это затевалось, вот эти вот соединения, такие вот, бистиазолы, которые мы не получили, они достаточно широко описаны в литературе. Их широко используют уже в органической электронике и так далее. Изначально планировалось

получить их. Однако потом получились вот эти, что было рентгеноструктурно доказано, и для нас это тоже стало удивлением. Вот они получаются такими. Как бы, описать причину, почему это происходит, мы как толком не можем пока.

Официальный оппонент — к.х.н., Семенов Николай Андреевич

Вот, возможно, расчёт механизма здесь бы тоже помог. Объяснения нет, но я понимаю, что это такой, может быть, непростой вопрос, об этом ещё стоит подумать. Возможно, из-за этого тоже отдельная работа выросла, было бы интересно. А в основном, я удовлетворён. Спасибо.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Присядьте, пожалуйста. Подошло время дискуссии. Кто хотел бы выступить? Желающих не видеть. Здесь, в общем, мне кажется, что всё совершенно очевидно. Большая, объёмная, качественная, синтетическая работа с явным приложением. Как выяснилось в ходе дискуссии ответов на замечания оппонентов и так далее, эта объёмная работа ещё и не вся. На самом деле она намного объёмней. Лично у меня нет никаких сомнений в достаточной квалификации соискателя. И в том, что он соответствует искомой степени кандидата химических наук. Если других желающих выступить нет, тогда заключительное слово соискателю, Вы как раз хотели показать благодарность. Мы дошли до этого слайда.

Ульянкин Евгений Борисович

Хотелось бы выразить огромную благодарность своему научному руководителю, профессору, доктору химических наук, Фисюку Александру Семёновичу, и кандидату химических наук Анастасии Сергеевне Костюченко за помощь в выполнении всех работ, за курирование, за то, что вырастили меня тем, кем я стал. А также хотелось бы отдельно поблагодарить ещё Сергея Александровича Черненко, Татьяну Юрьевну Железнову и Евдокимова Сергея Николаевича за регистрацию электронных и ЯМР-спектров, за помощь во всей аналитике. Какие-то моменты приходилось делегировать. Спасибо этим всем людям за помощь во всей работе.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Спасибо. Переходим к процедуре голосования. Слово Сергею Сергеевичу.

Ученый секретарь диссертационного совета – к.х.н. Патрушев Сергей Сергеевич

Уважаемые коллеги, я предлагаю в счетную комиссию председателем назначить Шелковникова Владимира Владимировича и также члены комиссии: Меженкова Татьяна Владимировна и Артемьев Александр Викторович. Кто за такую комиссию? Кто против? Кто воздержался? Единогласно. Счетная комиссия может приступить к работе.

Член диссертационного совета – д.х.н., проф. Шелковников Владимир Владимирович

Было роздано 18 Бюллетеней, осталось не розданных 7, в урне 18 бюллетеней. За - 18, против - 0. Прошу утвердить результаты голосования.

Председатель диссертационного совета – д.х.н., проф. РАН Волчо Константин Петрович

Против? Воздержались? Единогласно. Поздравляю! Так, теперь нам нужно утвердить выписку заседания. Так, есть вопросы по выписке? Не было, да? Так, тогда кто за то, чтобы принять в имеющейся редакции? Кто за? Против? Воздержались? Единогласно. Все. Всем большое спасибо за работу.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор РАН

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н.



Волчо К.П.

Патрушев С.С.