

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра Уральского
отделения Российской академии наук.



Плетков А.Н., д.т.н., профессор

Плетков Александр Иванович

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук
на диссертационную работу
Ульянкина Евгения Борисовича
«Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Рассмотрев диссертационную работу Е.Б.Ульянкина «Фотохимический синтез конденсированных производных тиафена и тиазола» в соответствии с «Положением о присуждении учёных степеней», отмечаем следующее.

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Е.Б.Ульянкина посвящена разработке фотохимических методов синтеза производных бензо[*b*]тиофена, 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола, изучению их свойств и поиск областей практического применения.

Производные бензо[*b*]тиофена, нафто[2,1-*b*:3,4-*b'*]бителиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола используются в органической электронике в качестве материалов для солнечных элементов, активных слоев органических полевых транзисторов (OFETs), где демонстрируют отличные электронные характеристики и стабильность. Многие из них обладают люминесцентными свойствами и находят применение как биологические люминесцентные зонды. Поскольку использование света позволяет проводить реакции в мягких условиях, избегать высоких температур и агрессивных реагентов, что делает данный подход экологически чистым и энергоэффективным. Зачастую фотохимический

синтез позволяет осуществлять реакции, которые трудно или невозможно реализовать традиционными методами. Вследствие этого разработка эффективных подходов к синтезу конденсированных производных тиафена и тиазола и поиск в их ряду практически полезных соединений является *актуальной задачей*.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационных исследований, полученных автором

Основные достижения диссертанта, отражающие научную значимость работы, заключаются в следующем:

Показано, что иодпромотированная внутримолекулярная циклизация 4,5-диарилзамещенных эфиров тиафен-2-карбоновой кислоты с высоким выходом приводит к конденсированному производному бензо[*b*]тиофена.

Установлены закономерности влияния структуры сопряженных ансамблей гетероциклов «донор-акцептор-донор» (где донор - конденсированные производные бензо[*b*]тиофена или их неконденсированные предшественники, а акцептор - 1,3,4-оксадиазол или 1,3,4-тиадиазол) на их фотофизические, электрохимические и электронные свойства.

Выявлено влияние заместителей на фотохимическую и Pd-катализируемую циклизацию 2-функциональнозамещенных 4-(арилоксиметил)тиофенов. Изучены фотофизические свойства 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегидов.

Впервые установлено, что окислительная фотохимическая циклизация *N,N'*-1,4-фенилен-, *N,N'*-(бензо[*c*][1,2,5]тиадиазол-4,7-диил)- и *N,N'*-(2-алкил-2*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол-4,7-диил)дитиоамидов в присутствии хлоранила приводит к бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолам, бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолам и бистиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*d*][1,2,3]триазолам соответственно. Изучены фотофизические, электрохимические, и электронные свойства полученных соединений, а также найдены закономерности влияния строения соединений на эти свойства.

Практическая значимость работы состоит в разработке препаративно эффективных подходов к получению ряда конденсированных производных бензо[*b*]тиофен-2-карбоновой кислоты, основанный на иодпромотируемой фотоциклизации метил 4,5-диарилтиофен-2-карбоксилатов, доступных реакцией Вильсмейера-Хаака, а на их основе сопряженных систем «донор-акцептор-донор», представляющих интерес в качестве органических полупроводников.

Разработан фотохимический способ получения 2-замещенных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хроменов. В ряду синтезированных соединений найдены эффективные люминофоры. Показана возможность использования этих соединений в качестве красителей для скрытного маркирования.

Разработан новый способ получения 2,7-замещенных бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов и ранее неизвестных 5,8-дизамещенных дитиазоло[4',5':3,4;5'',4'':5,6]бензо[1,2-*c*][1,2,5]тиадиазолов и -[1,2-*d*][1,2,3]триазолов. Показано, что полимерные пленки этих соединений представляют интерес как потенциальные материалы для электрохромных устройств.

Апробация работы

Материалы диссертации представлены на всероссийских и международных конференциях: 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14-ая Международная конференция «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024), Всероссийская молодёжная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (Шерегеш, 2018), 9-ая Международная конференция по органической электронике «ORGEL-2019» (Новосибирск, 2019), 6-ая Международная осенняя Школа по Органической электронике «IFSOE-2020» (Москва, 2020), Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021), VII Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022), Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодёжная школа-конференция (Омск, 2023).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и входящих в реферативные базы данных Web of Science и Scopus.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа написана по классической схеме и включает в себя введение, обзор литературы по теме диссертации, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, основные результаты и выводы и список цитируемой литературы. Диссертационная работа написана на 156 страницах, содержит 97 схем реакций, 11 таблиц, 21 рисунок и 270 наименований цитируемой литературы.

Во **введении** автор останавливается на актуальности темы исследования, степени её разработанности, цели, научной новизне и теоретической значимости работы.

Литературный обзор посвящён современным тенденциям синтеза производных бензо[2,1-*b*:3,4-*b'*]тиофена и бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазола.

Е. Б. Ульянкин рассматривает методы, основанные на замыкании связей C(3a)-C(4) или C(5a) – C(5), одnoreакторное построение связей C(3a)-C(4) и C(5a) – C(5), связей C(8a)-C(8b), C(4) – C(5), , а также методы одnoreакторных реакций замыкания связей C(4) – C(5) и C(8a)-C(8b). Кроме того, в литературном обзоре рассмотрены варианты замыкания связей S(1) – C(8b) и S(8) – C(8a) и синтез бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бистиазолов.

Обзор построен и написан логично, автор цитирует как старые, так и недавно опубликованные работы. Структура и объём литературного обзора существенных возражений не вызывают.

Во второй главе (**обсуждение результатов**) дан критический анализ методов синтеза бензо[*b*]тиофена, 4Н-тиено[3,2-*c*]хромена, бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*], бистиазола и их производных, а также обосновано преимущество метода фотоциклизации перед методами кросс-сочетания, окислительными сочетаниями и т.д.

Диссертантом проведён синтез представительного ряда 1,2-диарилэтан-1-онов с высоким выходом и на их основе осуществлён синтез диарил-3-хлоракрилальдегидов – исходных соединений для получения поликонденсированных гетероциклов..

Е.Б.Ульянкиным проведён сравнительный анализ синтеза полициклических соединений с использованием металлокатализа и фотоциклизации, причём в последнем случае выходы были выше на 20-40%.

Интересные результаты получены диссертантом при изучении фотоциклизации соединений 15.b,c,h, которые дают исключительно один из возможных региоизомеров, причём автор обосновывает причины такой регионаправленности реакции.

Следующим этапом работы Е. Б. Ульянкина явилось изучение направленного синтеза соединений, включающих битиофенный цикл и содержащих относительно длинные разветвлённые алифатические «хвосты» с целью повышения растворимости в органических растворителях для определения фотофизических свойств.

Диссертантом по стандартной схеме (эфир кислоты – гидразид; кислота – хлорангидрид; ацилирование) удалось получить соединения типа донор – акцептор – донор за счёт циклизации N,N'-диацилгидразидов в 2,5-дизамещённые оксадиазолы под действием хлорокиси фосфора или реактива Лавессона при нагревании.

Е.Б.Ульянкиным также проведено исследование синтеза и свойств производных 4Н-тиено[3,2-*c*]хромена, что связано проявлением данными соединениями флуоресцентных свойств.

Синтез данных соединений включал в себя две основные стадии – хлорметилирование ацилтиофенов с последующим взаимодействием с фенолами и циклизация их при облучении или использовании кросс-сочетания парой ацетат палладия/трифенилфосфин. Автором установлено, что при наличии донорных заместителей в фенильном ядре выходы продуктов внутримолекулярного Pd-катализируемого арилирования оказались выше, чем выходы при фотоциклизации, в то время как при наличии акцепторных заместителей картина противоположная.

Кроме того, диссертантом изучен синтез и свойства производных бензо[1,2-d:']бистиазола, бензо[1,2-с][1,2,5]тиадиазола и бензо[1,2-d][1,2,3]триазола. Е.Б. Ульянкиным показано, что пара-бистиамиды в присутствии хлоранила при облучении в ТГФ дают исключительно 2,7-ди(тиофен-2-ил)бензо[1,2-d:4,3-d']бистиазол с вполне удовлетворительным выходом.

Автором разработан также синтез 5,8-дифенилдитиаазоло[4',5':3,4,55'',4'':5,6]бензо[1,2-с][1,2,5]тиазола и родственных соединений с использованием проточного реактора, что позволило сократить время реакции с 5 час до 30 мин.

Большое место в работе занимает изучение фотофизических, электрохимических и электронных свойств синтезированных соединений и полученных из них полимерных плёнок, причём показана возможность их использования в качестве красителей для скрытого маркирования.

Экспериментальная часть позволяет воспроизвести полученные результаты. Все синтезированные соединения охарактеризованы современным набором физико-химических методов анализа, включая ИК и УФ спектроскопию, ¹H и ¹³C- ЯМР спектроскопию, двумерную корреляцию, масс-спектрометрию, ЦВА и рентгеноструктурный анализ.

Результаты и их интерпретация сомнения не вызывают.

Выводы соответствуют найденным результатам.

Список литературы соответствует литературному обзору и обсуждению результатов.

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Автореферат диссертации адекватен её содержанию.

Замечания по диссертационной работе

По работе имеются мелкие замечания, относящиеся к её оформлению.

1. На схеме 1.3 указан 3-арилбитиенил, тогда как на с.43 дан 2,3-дифенилтиофен—из-за этого не вполне понятен результат..
2. На с.59 не указана концентрация вещества в растворе.
3. На с.59 грамматически неправильно построена последняя фраза.
4. На с.62 описка—в 1 абзаце «для» ни к чему не относится.
5. На с.39 название таблицы 1.1 неверно—надо «Синтез 1,2-диарилэтан-1-ов». Также непонятно, почему везде диарил, хотя используют гетероциклы
6. На с. 43 соединения 1.16 не относятся к бензтиазолам.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты исследований и выводы работы могут представлять интерес и использоваться в организациях и научных центрах, занимающихся синтезом и исследованием гетероциклических соединений: ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, ФГБУН Новосибирский Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Заключение

Оценивая работу в целом, можно заключить, что представленная диссертация является актуальной, логически завершенной научно-квалификационной работой, завершенным, творческим и содержательным исследованием, которое вносит 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 тиофена и тиазола» по своей актуальности, новизне, практической значимости полностью соответствует пунктам 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г, а её автор—Евгений Борисович Ульянкин—заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3—Органическая химия.

Отзыв обсуждён на заседании отдела органического синтеза «Института технической химии» УрО РАН - филиала ПФИЦ УрО РАН ,протокол № 2 от 26 июня 2025 г., присутствовало 20 чел. (категории научный персонал).

Шкляев Юрий Владимирович

доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор (02.00.03 – Органическая химия), заведующий отделом органического синтеза «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ УрО РАН»).

E-mail: yushka49@mail.ru

Тел.: (342) 237 82 89.

Я, Шкляев Юрий Владимирович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.

«04 июля» 2025 г.



Ю. В. Шкляев

Подпись профессора Ю.В. Шкляева заверяю.

Зам. директора «ИТХ УрО РАН» Д. Г. Голышев

«04 июля» 2025 г.



В. А. Вальцифер

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук.

Почтовый адрес: 614990, Российская Федерация, г. Пермь, ул. Ленина, д. 13а.

Телефон: (342) 212 60 08.

Факс: (342) 212 93 77.

Адрес электронной почты: psc@permisc.ru

Веб-сайт: <http://permisc.ru>