

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Костюченко Анастасии Сергеевны

«Синтез и свойства новых органических полупроводников – производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Представленная диссертация посвящена синтезу и изучению электронных и оптических свойств азолов, замещенных электронодонорными гетероциклами. В результате проведенной работы обнаружены новые пути синтеза таких гетероциклов, приводящие к библиотекам новых веществ, потенциально обладающих интересными опто-электронными свойствами, позволяющими использовать их производные в качестве полупроводников в электронных устройствах. Указанные аргументы определили цель работы и, таким образом, сделали весьма современной и **актуальной** поставленную задачу.

Диссертационная работа (241 стр.) построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, эксперимента, выводов, списка литературы, насчитывающего 148 наименований, и таблиц-приложений.

**Литературный обзор** (55 стр., ~80 ссылок) написан неплохим языком, содержит незначительное число опечаток, разумно структурирован и представлен в достаточно логичной форме для целей, поставленных в работе. В обзоре обобщены методы синтеза и свойства 2,2'-битиенил дизамещенных ароматических систем, где в качестве центрального звена взяты пятичленные и

шестичленные гетероциклы, а также системы, содержащие один, два и несколько ароматических циклов. Показано, что основными синтетическими приемами являются реакции образования С-С связи по Стилле, Сузуки, Кумада и Негиши. В обзоре также рассмотрены оптические и электрохимические свойства би-тиенил-замещенных ароматических систем. Некоторый недостаток литобзора заключается в том, что вывод о наилучших путях синтеза никак не отделен от заключительной части, посвященной свойствам исследуемых систем.

**Новизна результатов очевидна.** Во-первых, обнаружен новый подход к синтезу структурных блоков, содержащих би- и три-тиофеновое звено по реакции Фиссельманна. Кроме того, по реакции Хека (а также реакции введения нового гетероцикла) получены новые представители искомого класса. Во-вторых, обнаружены новые трансформации указанных структурных блоков с образованием полупроводниковых систем, содержащих последовательность «донор-акцептор-донор», где в качестве акцептора выступали 1,3,4-азолы или азины, а также «звездообразные» системы с центральным ядром бензола. И наконец, в-третьих, изучены электронные и оптические свойства полученных мономерных систем и полупроводников на их основе.

**Экспериментальная часть** выполнена на высоком уровне. **Достоверность результатов не вызывает сомнений.** Большинство соединений выделялись препаративно, а их структура и чистота убедительно доказаны при помощи элементного анализа, ИК- и  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров.

**Практическая значимость диссертации очевидна.** В работе осуществлен препаративно удобный синтез по Фиссельманну новых труднодоступных би-тиофен-содержащих карбо- и гетероароматических систем. Удалось получить ряд гетероциклов неизвестными превращениями с использованием арилирования по Хеку. Можно сказать, что в целом создан гибкий подход, позволяющий на основе ограниченного числа синтетических методов получать широкий набор соединений, состоящих из гетероциклических звеньев и имеющих в своей

структуре длинные (окси)алкильные заместители. Наконец, изучение опто-электронных свойств позволило выявить перспективные структуры и приготовить светодиоды на основе полученных веществ.

Результаты работы могут быть внедрены в практику академических учреждений и в учебные программы химических и биологических факультетов университетов и вузов Москвы, Казани, Екатеринбурга, Санкт-Петербурга, Новосибирска и др., а также на предприятиях страны.

Материал работы полно отражен в автореферате и опубликованных статьях.

Замечаний принципиального характера практически нет. В качестве замечаний отметим следующие:

с.62-69 (реакция Фиссельмана): на с.69 указан гипотетический механизм, включающий атаку двух молей  $\text{HSCH}_2\text{COOH}$ . Вместе с тем, в экспериментальной части соотношение реагентов примерно 1:1 (4.1:5 на с.117). Вопрос: насколько тогда оправдан такой механизм? На с.68 указано, что в реакцию вступают оба (Z и E) изомера; проверялась ли зависимость состава смеси от нагревания (без присутствия тиогликолевой кислоты)?

с.13: На Схеме 1.4 соединение 1.4.1 должно быть  $\text{X}=\text{CH}$ , а не  $\text{CH}_2$ .

с.22: Написано «1,5-дибромпиридин», а нужно 2,5-дибромпиридин.

с.71: «лучшие входы» – должно быть «лучшие выходы».

На с.129 не согласованы времена (синтез 45d) – «нагревают – прилили».

Опечатки на с.86 (5 стр.), с.101 (2 стр. снизу), с.111 (3 стр.), с.114 (нижняя), с.120 (3 стр. снизу), с. 122.

На с.161 (список сокращений) не расшифрованы СИД (с. 13) и  $\text{кД/м}^2$  (раздел 2.3).

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. Работа имеет принципиальную значимость и является научно-квалификационной. Диссертация Костюченко Анастасии Сергеевны соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным ВАК в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября

2013 г., № 842, а ее автор – Костюченко Анастасия Сергеевна – безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия.

Евгений Вениаминович Бабаев

Е.В. Бабаев

Доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, профессор, вед.науч.сотр. каф. органической химии хим. ф-та МГУ.

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,

МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет. Тел. +7(495)939-3020.

E-mail: babaev@org.chem.msu.ru

Подпись Бабаева Е.В. удостоверяю,

Декан Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова, академик



В.В. Лунин

12 мая 2016 г.