

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Костюченко Анастасии Сергеевны
«Синтез и свойства новых органических полупроводников – производных
1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Костюченко Анастасии Сергеевны представляет собой законченное научное исследование, посвященное разработке эффективных методов синтеза новых сопряженных производных тиофена и изучению их электрохимических и оптических свойств. *Актуальность* выбранной диссертантом темы исследования не вызывает сомнений, поскольку тиофен-замещенные производные 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола, обладающие уникальными свойствами, представляют интерес в качестве строительных блоков для получения органических полупроводников – перспективных материалов для органической электроники. Несмотря на то, что некоторые подобные соединения уже находят применение в производстве органических светодиодов и полевых транзисторов, в большинстве случаев они недостаточно изучены и труднодоступны, а методы их синтеза многостадийны. Поэтому Анастасией Сергеевной была поставлена цель разработать гибкий подход к синтезу тиофен-замещенных производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола и изучить влияние их строения на электронные и оптические свойства.

Структура рецензируемой работы традиционна: она изложена на 241 стр. и состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения, списка сокращений и списка литературы, включающего 148 наименований.

В **литературном обзоре** обобщены и проанализированы сведения о методах синтеза и свойствах 2,2'-битиенил дзамещенных ароматических систем, в которых центральным звеном являются пятичленные и шестичленные карбо- и гетероциклы, а также конденсированные системы. Диссертантом показано, что основным методом синтеза указанных соединений является реакция кросс-сочетания ароматической системы и 2,2'-битиофена или производных дитиениларенов(гетаренов) и тиофена с использованием реакций Стилле, Сузуки, Кумада и Негиши. Однако такой подход ограничен доступностью «строительных блоков» и отсутствием простых и удобных методов получения 2,2'-битиенил ароматических систем. Отдельным разделом в главе 1 представлены сведения о методах

изучения оптических и электронных свойств 2,2'-битиенил-замещенных ароматических систем и о влиянии строения сопряженных систем 'донор-акцептор-донор' на свойства органических полупроводников.

Глава 2, в которой представлены основные научные результаты, полученные А.С. Костюченко в процессе выполнения диссертационной работы, состоит из четырех разделов. В разделе 2.1 подробно описаны методы получения основных «строительных блоков» - 2,2'-битиофен-5-карбоновых и их производных, содержащих длинные алкильные заместители в качестве сольбилизирующих фрагментов. Для получения этих соединений Анастасией Сергеевной была разработана трехстадийная схема, исходными соединениями в которой служили алкилтиофены, битиофены или тертиофен. Были изучены методы введения функциональных групп, карбо- и гетероциклов в положение С(5') эфиров 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот. Кроме этого на основе палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания разработаны методы получения 5-арилзамещенных эфиров битиофен-карбоновых кислот (раздел 2.2.). Полученные соединения были использованы для синтеза линейных и звездообразных производных 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов и 1,2,4-триазолов (раздел 2.3).

В разделе 2.4. представлены результаты изучения электронных и оптических свойств синтезированных производных методами цикловольтамперометрии, УФ спектроскопии и спектрофлуориметрии. Костюченко А.С. проведен анализ полученных результатов и установлены закономерности влияния структуры полупроводников на ширину запрещенной зоны и положение граничных орбиталей, что позволяет прогнозировать свойства органических полупроводников подобного строения.

В **Главе 3** диссертационной работы приведены методики синтеза, физико-химические характеристики полученных соединений и методики изучения их оптоэлектронных свойств. Данные ЯМР и ИК спектроскопии и элементного анализа ряда соединений вынесены в Приложение.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку для установления строения синтезированных соединений и изучения их свойств применен комплекс физико-химических методов исследования: ИК спектроскопия, спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , элементный анализ, УФ спектроскопия, флуориметрия, циклическая вольтамперометрия и др.

Диссертантом выполнен большой объем экспериментальной работы и получены

новые интересные данные, которые свидетельствуют о **большом теоретическом значении, научной новизне исследования и высокой практической значимости проделанной работы**. Так, в результате проведенных исследований разработан и реализован подход к синтезу органических соединений, содержащих последовательность 'донор-акцептор-донор'. Этот оригинальный подход основан на построении акцепторного гетероцикла (1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола) из «строительных блоков» - замещенных тиофенов, содержащих функциональную группу, длинную алкильную цепь и ароматический заместитель.

В результате изучения электронных и оптических свойств синтезированных соединений установлены закономерности влияния заместителей, природы гетероатома акцепторного гетероцикла, расширения системы сопряжения (путем введения дополнительных тиофеновых и бензольных ядер, или полимеризации) на положение граничных орбиталей, ширину запрещенной зоны, квантовый выход люминесценции синтезированных полупроводников.

Особого внимания заслуживает высокая **практическая значимость** исследования, выполненного А.С. Костюченко. Диссертант разработала гибкий подход к синтезу симметричных сопряженных гетероциклических систем, содержащих последовательность 'донор-акцептор-донор', позволяющий получать широкий набор соединений, представляющих интерес в качестве материалов для органической электроники. На основе синтезированных соединений были изготовлены органические светодиоды голубого и зеленого цвета с высокой светоотдачей и яркостью.

Автореферат и опубликованные работы (6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, в том числе в журналах, входящих в библиографические базы данных Web of Science и Scopus; 9 тезисов докладов) **полно и правильно отражают основные научные результаты, положения и выводы**, приведенные в диссертации.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011; она содержит минимальное количество опечаток. Основные замечания касаются неудачных выражений типа: «... сигнал атома водорода карбонильной группы ...» (стр. 65), «... растворы исследуемых молекул ...» (стр. 108), «сложные ангидриды» (обычно, ангидриды, состоящие из фрагментов разных кислот, обычно называются смешанными) и др. Однако в целом эти замечания не мешают понять суть изложенных в диссертации

результатов.

В процессе ознакомления с работой возникли следующие вопросы:

1. Автор утверждает, что введение длинных алкильных заместителей в структуру синтезированных органических полупроводников влияет как на их растворимость, так и на электронные свойства (квантовый выход). В связи с этим возникает вопрос: чем обусловлен выбор именно таких алкильных заместителей, как гексил и децил?

2. При получении акриральдегидов из соответствующих кетонов и хлорокиси фосфора по реакции Вильсмейера образуется смесь *Z*- и *E*-изомеров (соединения **11-15**), соотношение которых определено методом ЯМР ^1H спектроскопии. Как влияют температура регистрации спектров ЯМР и растворитель на соотношение *Z*- и *E*-изомеров в их смеси? Проводилась ли регистрация спектров ЯМР в других растворителях, кроме дейтерированного хлороформа?

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки проделанной большой теоретической и экспериментальной работы, которая является существенным и оригинальным вкладом в раздел органической химии, посвященный созданию новых перспективных материалов.

Результаты рецензируемой диссертационной работы могут быть полезны для химиков-органиков, работающих в области создания органических полупроводников в следующих организациях: Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт органической химии Уфимского НЦ РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Пермский национальный исследовательский институт, Институт технической химии УрО РАН (г. Пермь) и др.

Оценивая диссертационную работу А.С. Костюченко в целом, считаю, что по актуальности, объему выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности научных положений и выводов она соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и **является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для органической химии** – разработка гибкого подхода к синтезу

симметричных сопряженных гетероциклических систем 'донор-акцептор-донор', позволяющего на основе ограниченного числа синтетических методов получать широкий набор соединений, перспективных для органической электроники. Автор работы, **Костюченко Анастасия Сергеевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.**

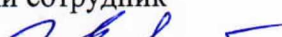
Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник

лаборатории асимметрического синтеза

Института органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН,

доктор химических наук, старший научный сотрудник



Галина Львовна Левит

12.05.2016

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера

Уральского отделения Российской академии наук

620990, г. Екатеринбург, ул. С Ковалевской, 22 / Академическая, 20

телефон: +7(343) 362-3057

e-mail: ca512@ios.uran.ru, сайт: www.ios.uran.ru

Подпись Г.Л. Левит заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИОС УРО РАН,

кандидат технических наук



О.В. Красникова