

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.08 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО
ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»,
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 06.06.2016 г. № 9

О присуждении Костюченко Анастасии Сергеевне, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства новых органических полупроводников – производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 04 апреля 2016 г., протокол № 7 диссертационным советом Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Минобрнауки России; 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; созданным приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Костюченко Анастасия Сергеевна, 1985 года рождения.

В 2015 г. окончила ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» по направлению «Химия»; обучается в очной аспирантуре ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского» по специальности 02.00.03 – Органическая химия (предполагаемый срок окончания аспирантуры 01.10.2016 г.); работает в должности ассистента кафедры химии ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии Химического факультета ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Фисюк Александр Семенович, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Химический факультет, кафедра органической химии, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Бабаев Евгений Вениаминович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра органической химии, ведущий научный сотрудник;

Левит Галина Львовна, доктор химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, лаборатория асимметрического синтеза, ведущий научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, – в своем положительном заключении, подписанном Шкляевым Юрием Владимировичем, доктором химических наук, профессором, зав. лабораторией синтеза активных реагентов, и Абашевым Георгием Георгиевичем, доктором химических наук, профессором, ведущим научным сотрудником лаборатории синтеза активных реагентов, указала, что диссертационная работа Костюченко Анастасии Сергеевны «Синтез и свойства новых органических полупроводников – производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола» соответствует всем требованиям ВАК, установленным п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, и может рассматриваться как завершённая научно-квалификационная работа, а её автор, Костюченко Анастасия

Сергеевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 15 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 6.

Другие публикации по теме исследования представлены в виде 9 тезисов докладов, опубликованных в сборниках материалов международных (5) и всероссийских (4) научных конференций. Общий объем опубликованных работ – 6,38 п.л., авторский вклад – 1,4 п.л.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Kostyuchenko, A.S. Alternating copolymers of thiadiazole and quaterthiophenes - synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterization / K.Kotwica, E. Kurach, G. Louarn, A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk, M. Zagorska, A. Pron // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.111. – P. 491–498 (0.92 п.л./0.13 п.л.).

2. Костюченко, А.С. Новые подходы к синтезу эфиров замещенных 2,2'-бифиофен-5-карбоновых кислот / А.С. Костюченко, В.Л. Юрпалов, А.М. Аверков, А.С. Фисюк // *Вестник Омского университета*. 2013. – № 2. – С. 125–128 (0.46 п.л./0.18 п.л.).

3. Kostyuchenko, A.S. A Simple and Efficient Synthesis of Substituted 2,2'-Bithiophene and 2,2':5',2''-Terthiophene / A.S. Kostyuchenko, A.M. Averkov, A.S. Fisyuk // *Org. Lett.* – 2014. – V. 16. – P.1833–1835 (0.35 п.л./0.12 п.л.).

4. Kostyuchenko, A.S. Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2'-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole / A.S.Kostyuchenko, V.L.Yurpalov, A. Kurowska, W.Domagala, A. Pron, A.S. Fisyuk // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – V.10. – P.1596–1602 (0.80 п.л./0.20 п.л.).

5. Kostyuchenko, A.S. Symmetrically Disubstituted Bithiophene Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, and 1,2,4-Triazole – Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties / A. Kurowska, A.S. Kostyuchenko, P. Zassowski, L. Skorka, V.L. Yurpalov, A.S. Fisyuk, A. Pron, W. Domagala // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V.118. – P.25176–25189 (1.50 п.л./0.19 п.л.).

6. Kostyuchenko, A.S. Effect of the electron-accepting centre and solubilizing substituents on the redox, spectroscopic and electroluminescent properties of four oxadiazoles and a triazole disubstituted with bithiophene / A.S. Kostyuchenko, G. Wiosna-Salyga, A. Kurowska, M. Zagorska, B. Luszczynska, R. Grykien, I. Glowacki, A. S. Fisyuk, W. Domagala, A. Pron // J. Mater. Sci. – 2016. – V.51. – №5. –P. 2274-2282 (1.04 п.л./0.11 п.л.).

На автореферат поступило 12 положительных отзывов:

1. Пестрякова Алексея Николаевича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой физической и аналитической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск. Без замечаний.

2. Константиновой Лидии Сергеевны, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории полисераазотистых гетероциклов ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва. Содержит замечание: в работе присутствуют некоторые неточностей и опечатки.

3. Наничева Сергея Александровича, доктора педагогических наук, профессора, заведующего кафедрой органической и экологической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень. Содержит замечания: 1. Используется устаревшее название иода («йод»). 2. Ряд выводов сформулирован в виде констатации фактов. 3. Текст и схемы реакций напечатаны слишком мелким шрифтом.

4. Шаталина Юрия Викторовича, кандидата биологических наук, старшего научного сотрудника лаборатории тканевой инженерии и Шубиной

Виктории Сергеевны, кандидата биологических наук, старшего научного сотрудника лаборатории тканевой инженерии ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук, г. Пущино, Московская обл. Содержит замечания: 1. Используются сокращения, расшифровка которых не приведена. 2. Имеются опечатки. 2. Данных, приведенных в автореферате, не достаточно для выявления явной корреляции между количеством алкильных заместителей и их квантовым выходом.

5. Андреева Олега Валерьевича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень. Содержит замечания: 1. В автореферате не обнаружено электрофизических характеристик исследуемых материалов как полупроводников. 2. Не приведено сравнения синтезированных материалов с лучшими аналогами.

6. Лупоносова Юрия Николаевича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва. Без замечаний.

7. Антонова Александра Сергеевича, кандидата химических наук, заместителя декана по научно-исследовательской работе химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на Дону. Содержит замечания и вопросы: 1. Встречаются орфографические ошибки. 2. В автореферате сказано *«автор принимал непосредственное участие в планировании экспериментов, написании научных статей и представлении полученных результатов на научных конференциях»*, следует ли из этого, что эксперименты выполнены не автором, а лишь планировались? 3. Что подразумевает автор под «методом сложных ангидридов»? 4. Пробовал ли автор проводить получение акриральдегида 12d при большем разбавлении?

8. Островского Владимира Ароновича, доктора химических наук, профессора, профессора кафедры химии и технологии органических соединений азота ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург. Содержит замечание: в автореферате отсутствует обоснование выбора заместителей в гетероциклических фрагментах.

9. Постникова Павла Сергеевича, кандидата химических наук, инженера-исследователя кафедры «Технологии органических веществ и полимерных материалов» и Юсубова Мехмана Сулейман Оглы, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой «Технологии органических веществ и полимерных материалов» ФГАОУ ВО «Пациональный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск. Содержит замечания: 1. Не вполне понятно, какие именно закономерности были найдены. 2. В автореферате не приводятся данных РСА. 3. Формулировка «тиофены ... подвергаются арилированию по типу реакции Хека» является не совсем точной. 4. Имеются опечатки. 5. Не приводятся данных о способах получения тонкопленочных структур (п. 2.4).

10. Аксенова Александра Викторовича, доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химии и Лобача Дениса Александровича, кандидата химических наук, доцента кафедры химии ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь. Содержит замечание: Есть опечатки в названии некоторых соединений.

11. Мажукина Дмитрия Геннадьевича, кандидата химических наук, доцента, заведующего лабораторией промежуточных продуктов ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. П.П. Ворожцова» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск. Содержит замечания и вопросы: 1. В названии диссертации не отражен тиофеновый мотив исследования. 2. Пожелание: вставить в текст автореферата указание на работы Фиссельмана. 3. Пожелание: поместить в автореферат отдельный лист с указанием соответствия структуры соединения с ее номером и

индексом. 4. Имеются опечатки. 5. Что помешало выделить о Z- и E-изомеры акриальдегидов и провести реакцию Фиссельмана с заведомым изомером? 6. Почему в реакции тиенилацетата 21 с хлорокисью фосфора образуется только один изомер, и как было установлено его строение? 7. Чем объясняется низкий выход продукта кросс-сочетания иодбензола с эфиром битиофенкарбоновой кислоты 16d.

12. Потапова Андрея Сергеевича, доктора химических наук, доцента, профессора кафедры биотехнологии и органической химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск. Содержит замечания: 1. Не ясно, какие из полученных соединений являются новыми, а какие были известны ранее. 2. При приведении характеристик светодиодов желательно было бы указать данные для существующих промышленных образцов.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, их высокой научной компетентностью в области гетероциклических соединений, органических полупроводников, а также их способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан способ получения эфиров 4-алкокси-[2,2'-битиофен]-5-карбоновых кислот, а также (2,2':5',2''-тертиофен)-, (2,2':5',2'':5'',2'''-кватертиофен)-5-карбоновых кислот и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот, содержащих длинные алкильные цепи (в том числе функционально замещенные). На основе производных 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот разработаны методы получения растворимых люминесцентных органических полупроводников линейной и звездообразной архитектуры, содержащих в сопряженной цепи помимо тиофеновых ядер 1,3,4-оксадиазол, 1,3,4-тиадиазол, N-арил-4Н-1,2,4-триазол, 2,2'-би(1,3,4-оксадиазол) или 2,2'-би(1,3,4-тиадиазол);

доказана перспективность использования 2,2'-битиофензамещенных 1,3,4-оксадиазолов, 1,3,4-тиадиазолов, N-арил-4H-1,2,4-триазолов в качестве активных материалов для светодиодов;

проведено систематическое изучение влияния заместителей, электроноакцепторного гетероцикла, расширения системы сопряжения на положение граничных орбиталей, ширину запрещенной зоны, квантовый выход люминесценции синтезированных полупроводников;

обнаружено, что формилирование, ацилирование, бромирование эфиров 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот протекают по положению C(5');

впервые показано, что реакции сочетания эфира 2,2'-битиофен-5-карбоновой кислоты с иодбензолом, 1-бромнафталином, 9-бромантраценом и 1-бромпериленом, а также эфира 5'-бром-3-децил-2,2'-битиофен 5-карбоновой кислоты с битиофеном протекают в присутствии тетракис(трифенилфосфин)палладия и приводят к образованию соответствующих 5'-арил(гетарил)замещенных эфиров 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот с выходами 18-60 %;

впервые осуществлен синтез звездообразных сопряженных систем - 1,3,5-трис(5-(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-оксадиазол-2-ил)бензола, 1,3,5-трис(5-(3-децил-[2,2'-битиофен]-5-ил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)бензола и их 5'-гексилзамещенных производных.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлено, что эфиры 3-алкил-2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот вступают в катализируемое палладием сочетание с арилбромидами (иодидами) по положению C-5';

предложен подход к синтезу растворимых люминесцентных органических полупроводников производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола линейной и звездообразной архитектуры;

систематически изучено влияние строения тиофензамещенных производных 1,3,4-тиадиазола, 1,3,4-оксадиазола и 1,2,4-триазола на их электронные и оптические свойства;

раскрыты закономерности влияния природы центрального звена, заместителей, длины цепи сопряжения на оптические и электронные свойства органических полупроводников.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработан препаративный метод получения строительных блоков для синтеза органических полупроводников - эфиров 2,2'-бифиофен-5-, 2,2':5',2"-тертиофен-5- и 5-([1,1'-бифенил]-4-ил)тиофен-2-карбоновых кислот, содержащих длинные алкильные или оксиалкильные цепи;

показана возможность использования полученных органических полупроводников в качестве активных материалов для изготовления органических светодиодов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены по стандартным методикам и на сертифицированном оборудовании, таком как ЯМР спектрометр Bruker DRX 400, ИК спектрометр «Инфралюм FT-801», CHN анализатор Carlo Erba 1106, AUTOLAB PGSTAT20 (EcoChemie), спектрометры Cary 5000 (Varian) Ocean Optics QE65000, NIRQuest512 или Lambda750;

теория построена на известных, проверяемых данных, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе практики и обобщении передового опыта;

установлено, что авторские данные не противоречат данным, полученным ранее по рассматриваемой теме;

использованы современные методы обработки экспериментальных данных, современные методики сбора и обработки исходной информации, при помощи электронных баз данных, а также использованы современные физико-химические методы анализа: спектроскопия ядерного магнитного

резонанса, цикловольтамперометрия, УФ-, ИК-спектроскопия, элементный анализ.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном проведении научных экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, апробации результатов, а также подготовке публикаций по выполненной работе. Автором сформулированы все выводы и защищаемые положения диссертации.

Диссертационная работа Костюченко А.С. является завершенной, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. В работе решена научная задача, заключающаяся в разработке нового способа получения органических полупроводников, а также выявлении закономерностей влияния структуры на свойства полученных соединений, имеющая важное значение для поиска в ряду этих соединений материалов, перспективных для органической электроники.

На заседании 06 июня 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Костюченко А.С. ученую степень кандидата химических наук.


При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



 Чупахин Олег Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Пospelова Татьяна Александровна

06.06.2016 г.