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

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 04.02.2019 г. № 5

О присуждении Слободинюк Дарье Геннадьевне, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые сопряженные малые молекулы на основе различных гетероароматических структур для органической электроники: синтез, фотофизические и электрохимические свойства» по специальности 02.00.03 – Органическая химия принята к защите 26 ноября 2018 г. (протокол заседания № 33) диссертационным советом Д 212.285.08, созданным на базе ФГАОУ ВО «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, Слободинюк Дарья Геннадьевна, 1990 года рождения.

В 2013 г. Слободинюк Дарья Геннадьевна окончила ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по направлению подготовки 020100 Химия; в 2017 г. окончила очную аспирантуру Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиала ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук

по специальности 02.00.03 – Органическая химия; работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории синтеза активных реагентов Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиала ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза активных реагентов Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук – филиала ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Абашев Георгий Георгиевич, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория синтеза активных реагентов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Гейн Владимир Леонидович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Министерства здравоохранения Российской Федерации, кафедра общей и органической химии, заведующий кафедрой;

Вербицкий Егор Владимирович, кандидат химических наук, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, лаборатория гетероциклических соединений, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл. – в своем положительном отзыве, подписанном Любовской Риммой Николаевной, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником Отдела кинетики и катализа, и Шестаковым Александром Федоровичем, доктором физико-математических наук, профессором,

заведующим Отделом кинетики и катализа, указала, что диссертация Слободинюк Д.Г. является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, заключающейся в синтезе новых функциональных замещенных гетероциклических соединений – «малых молекул» с определенным набором электронодонорных или электроноакцепторных фрагментов, целенаправленное введение которых в структуру соединений позволяет регулировать оптические или электрохимические свойства соединений, что определяет эффективность работы устройств органической электроники и имеет значение для развития органической химии и смежных областей наук. Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

Другие публикации по теме диссертации представлены в виде 3 статей, опубликованных в научных журналах; 10 тезисов, опубликованных в сборниках материалов международных научных конференций. Общий объем опубликованных работ – 5,62 п.л., авторский вклад – 1,43 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Selivanova, D. G. (Slobodinyuk, D. G.)**. New electroactive asymmetrical chalcones and therefrom derived 2-amino-/2-(1H-pyrrol-1-yl)pyrimidines, containing an N-[ω-(4- methoxyphenoxy)alkyl]carbazole fragment: synthesis, optical and electrochemical properties / D. G. Selivanova (D. G. Slobodinyuk), A. A. Gorbunov, O. A. Mayorova, A. N. Vasyanin, I. V. Lunegov, E. V. Shklyaeva,

G. G. Abashev // Beilstein J. Org. Chem. – 2017. – Vol. 13. – P. 1583–1595 (1.41 п.л./ 0.35 п.л.). (Scopus, Web of Science).

2. **Д. Г. Селиванова** (**Д. Г. Слободинюк**). Новые тиофенсодержащие push-pull хромофоры, включающие карбазольный и трифениламиновый фрагменты: исследование оптических и электрохимических свойств / А. Н. Бакиев, **Д. Г. Селиванова** (**Д. Г. Слободинюк**), И. В. Лунегов, А. Н. Васянин, О. А. Майорова, А. А. Горбунов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Химия гетероциклических соединений. – 2016. – Т. 52. – Вып. 6. – С. 379–387 (0.81 п.л./ 0.20 п.л.). (Scopus).

3. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Синтез push-pull хромофоров, включающих N-[4-(4- метоксифенокси)бутил]карбазольный фрагмент / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), О.А. 23 Майорова, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // Журнал органической химии. – 2015. – Т.51.– Вып. 5. – С. 751–755 (0.44 п.л./ 0.11 п.л.).

4. **Селиванова, Д.Г.** (**Слободинюк, Д.Г.**). Новые тиофен- и фенотиазинсодержащие халконы: синтез, оптические и электрохимические свойства / Д.Г. Селиванова (Д.Г. Слободинюк), Е.В. Шкляева, Т.В. Шаврина, Г.Г. Абашев // Журнал органической химии. – 2014. – Вып. 50. – Т.8. – С. 1228–1231 (0.35 п.л./ 0.09 п.л.).

На автореферат и диссертацию поступили положительные отзывы:

1. Пахомова Павла Михайловича, д-ра хим. наук, проф., заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». Без замечаний.

2. Шихалиева Хидмета Сафаровича, д-ра хим. наук, проф., заведующего кафедрой органической химии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет». Без замечаний.

3. Кравченко Ангелины Николаевны, д-ра хим. наук, проф., ведущего научного сотрудника лаборатории азотсодержащих соединений ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва. Содержит замечания: 1) для однотипности

изображения химических сокращений, лучше было бы группу C_2H_5 обозначить Et; 2) на стр. 19 номера двух соединений (**54-55**; **56-57**; **58-59**) необходимо писать через запятую (**54**,**55**; **56**,**57**; **58**,**59**), а не через тире.

4. Лупоносова Юрия Николаевича, канд. хим. наук, ведущего 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.

5. Мифтахова Мансура Сагарьяровича, д-ра хим. наук, проф., заведующего лабораторией синтеза низкомолекулярных биорегуляторов Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения ФГБНУ Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Содержит замечания: 1) на странице 10 автореферата вместо «метилкетон 6 и 7a-b ацетилированием по Фриделю-Крафтсу», чтобы снять неоднозначность, следует написать: «метилкетоны 6 и 7a,b ацетилированием N,N-диметиланилина и соответствующего N-замещенного производного карбазола по Фриделю-Крафтсу»; 2) если приводятся номера лишь двух соединений, то их не следует разделять знаком тире, лучше запятой, например, стр. 11: 26-27, 4a-b и др.

6. Глушкова Владимира Александровича, д-ра хим. наук, доц., профессора кафедры фармакологии и фармации ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет». Содержит замечания, касающиеся опечаток в тексте.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области органической химии, их высокой научной компетентностью в области гетероциклических соединений, в частности, химии азотсодержащих соединений, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **разработаны методы синтеза** неописанных ранее 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов, а также карбазол- или трифениламиносодержащих малонодинитрилов;

– **предложен новый подход,** позволяющий генерирование электроноакцепторной и электронодонорной субъединицы гетероцикла в отдельно синтезируемых исходных реагентах;

– **проведено систематическое изучение** фотофизических и электрохимических свойств синтезированных соединений;

– **показана** перспектива использования 2,4,6-тризамещенных пиримидинов в качестве допантов в структуре излучающего слоя органических светодиодов; целесообразность введения в структуру молекул 1,2,4-оксадиазольного фрагмента с точки зрения их дальнейшего использования в качестве материалов для фосфоресцирующих органических светодиодов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **предложены** новые структуры соединений в качестве перспективных материалов для устройств органической электроники, демонстрирующие целесообразность введения того или иного карбо- или гетероциклического фрагмента в структуру молекулы;

– **разработаны** подходы к синтезу 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных оксадиазолов, карбазол- или трифениламиносодержащих малонодинитрилов, исключающие использование катализаторов переходных металлов;

– **исследована** зависимость фотофизических и электрохимических характеристик синтезированных соединений от природы электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов;

– **показано**, что в случае 2,4,6-тризамещенных пиримидинов характер изменения поглощающей способности и величина квантового выхода

люминесценции во многом определяются природой центрального электроноакцепторного фрагмента, а не цепью сопряжения и характером электронодонорных заместителей; кроме того показано, что наличие в структуре хромофоров D-π-A типа трифениламинового и N-[4-(4-метоксифенокси)бутил]карбазольного фрагментов способствует увеличению значений коэффициента молярного поглощения и сдвига Стокса; наряду с этим показано, что введение в структуру соединений 1,2,4-оксадиазольного фрагмента приводит к увеличению энергии триплетного возбужденного состояния.

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

– **разработаны** простые и эффективные методы синтеза новых 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных оксадиазолов, а также карбазол- или трифениламиносодержащих малонодинитрилов;

– **выявлено,** что одновременное введение в структуру 2,4,6-тризамещенных пиримидинов диметиламино- или дифениламино-группы, а также карбазольного или фенотиазинового фрагментов позволяет получать соединения, характеризующиеся высоким значением квантового выхода люминесценции (40−70%) и большим коэффициентом молярного поглощения (20000-30000 л/моль·см), что позволило использовать их в качестве допантов в светоизлучающих устройствах. Синтезированные 3,5-дизамещенные 1,2,4-оксадиазолы за счет высокого значения энергии триплетного возбужденного состояния (>2.6 эВ) могут быть использованы как материалы для фосфоресцирующих светоизлучающих диодов синего цвета. Кроме того, карбазол- или трифениламиносодержащие малонодинитрилы за счет высокого значения сдвига Стокса (140−160 нм) и коэффициента молярного поглощения (~30000 л/моль·см) перспективны как материалы для солнечных батарей с объемным гетеропереходом.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– **экспериментальные работы** проводились с применением современных методов синтеза, выделения и очистки целевых соединений, а также установления структуры полученных продуктов современными методами исследования;

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

– **идея базируется** на анализе литературных данных, а также мирового опыта в области синтеза и изучения свойств производных 1,3-диазинов, 1,2,4-оксадиазолов, а также тиофенсодержащих push-pull хромофоров с терминальным малонодинитриловым фрагментом;

– **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.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии на всех этапах процесса: получении исходных данных, самостоятельно выполненной экспериментальной части, включающей синтез сопряженных структур, их очистку, запись спектров поглощения и испускания, определение коэффициента молярного поглощения и значения квантового выхода люминесценции, проведение электрохимического окисления синтезированных соединений, а также получение тонких пленок соединений и исследование морфологии их поверхности. Автор принимал участие в апробации полученных результатов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке всех публикаций, формулировании выводов и защищаемых положений диссертации.

Диссертационная работа Слободинюк Д.Г. является завершенной, самостоятельной научно-квалификационной работой, соответствующей требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней. В работе решена научная задача, заключающаяся в поиске удобных и эффективных

методов синтеза 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, 3,5-дизамещенных 1,2,4-оксадиазолов, а также карбазол- или трифениламиносодержащих малонодинитрилов, демонстрирующих уникальные фотофизические свойства с точки зрения их дальнейшего использования в качестве материалов для устройств органической электроники, имеющая важное значение для развития органической химии и смежных областей наук.

На заседании 04 февраля 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Слободинюк Д.Г. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 14 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета Чупахин Олег Николаевич

Ученый секретарь
диссертационного совета Поспелова Татьяна Александровна

04.02.2019 г.