

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Пермского
федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии
наук, академик РАН, доктор технических
наук, профессор

А.А. Барях

«27» декабря 2019 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Пермского федерального исследовательского центра
Уральского отделения Российской академии наук**

Диссертация «Синтез новых сопряженных *push-pull* хромофоров D-π-A типа: оптические и электрохимические свойства» выполнена в «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ УрО РАН»).

В период подготовки диссертации соискатель Бакиев Артур Наилевич обучался в очной аспирантуре (01.11.2014 – 31.10.2018) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук. С 12.01.2015 г. по настоящее время работает в лаборатории синтеза активных реагентов в должности инженера в «Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

В 2014 году Бакиев Артур Наилевич окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (ФГБОУ ВПО «ПГНИУ»). Присвоена квалификация магистр по направлению подготовки 020100 – Химия.

Справка об обучении № 117700\6546-13, содержащая данные о сдаче кандидатских экзаменов по следующим дисциплинам: английский язык – «отлично» (01.06.2015), история и философия науки (химические науки) – «хорошо» (08.06.2015 г.), специальность 02.00.03 – Органическая химия – «отлично» (28.04.2016), выдана «5» ноября 2018 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Пермским федеральным исследовательским центром Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – Абашев Георгий Георгиевич, доктор химических наук ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза активных реагентов «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» (ФГБОУ ВО «ПГНИУ»).

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Бакиева А. Н. на тему «Новые сопряженные *push-pull* хромофоры D-π-A типа, включающие различные гетероциклические фрагменты: синтез, фотофизические и электрохимические свойства» представляет собой самостоятельно выполненную автором научно-квалификационную работу, отвечающую требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. В диссертации описаны препаративные методы синтеза и результаты физико-химических исследований π-сопряженных органических соединений, представляющих собой комбинацию электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, соединённых между собой в различной последовательности с помощью π-спейсеров различной природы. Результаты исследований оптических и электрохимических свойств полученных соединений и тонких пленок на их основе выявило характер влияния структуры синтезированных хромофоров на их физико-химические характеристики, что является важным в химии материалов, т.к. дает возможность в дальнейшем прогнозировать свойства устройств, созданных с их применением.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии во всех этапах диссертационной работы – от постановки задачи, планирования и выполнения эксперимента до обсуждения и оформления полученных научных результатов (обработка данных спектральных и электрохимических измерений, написание научных статей, участие в конференциях). Автором лично выполнена вся экспериментальная часть работы, исследованы оптические и электрохимические свойства полученных соединений, получены тонкие пленки на основе синтезированных соединений и изучены их оптические и электрохимические свойства, исследована и описана морфология их поверхностей.

Все цитируемые из литературы сведения сопровождаются соответствующими ссылками на первоисточник и приведены ссылки на соответствующие публикации с соавторами.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Работа Бакиева А. Н. выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с использованием современных методов физико-химического анализа: ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Доказательства структуры синтезированных соединений не вызывают сомнения. Интерпретация полученных результатов проведена на уровне современной теоретической органической химии, научные положения и выводы вполне обоснованы и надежно подтверждены экспериментальным материалом.

Научная новизна полученных результатов

Синтезированы ранее неописанные хромофоры D- π -A типа, содержащие в своем составе карбазольные и тиено[2,3-*b*]индольные фрагменты в качестве доноров электронов, сопряженные с электроноакцепторными фрагментами через π -спейсеры различного типа. С помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы оптические свойства синтезированных соединений, методом циклической вольтамперометрии исследовано их электрохимическое поведение.

На основе оптических и электрохимических измерений рассчитаны энергетические характеристики молекул, такие как ширина запрещенной зоны и энергии HOMO и LUMO, коэффициент молярного поглощения, установлено, что синтезированные соединения представляют интерес с точки зрения их использования в качестве активных материалов в солнечных батареях с объемным гетеропереходом, т.к. обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра.

Синтезированы хромофоры D- π -A типа, содержащие в своем составе электронодонорный *N,N*-диметиламинофенильный фрагмент, сопряженный с различными

акцепторами через диазо-группу. На основе оптических и электрохимических характеристик и литературных данных установлено, что данные структуры перспективны для использования в устройствах нелинейной оптики.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Изучено влияние электронодонорных (карбазольного, тиено[2,3-*b*]индольного, *N,N*-диметиламинофенильного и 2,5-дитиенилпиррольного) и электроноакцепторных (малондинитрильного, индандионового, (3-оксо-2,3-дигидро-1*H*-инден-1-илиден)малонитрильного, проп-2-енонового) фрагментов, а также типа и природы соединяющих их π -спейсеров на оптические и электрохимические свойства полученных хромофоров с целью исследования возможности их дальнейшего применения в устройствах органической электроники. Показано, что полученные структуры обладают низким значением ширины запрещенной зоны и интенсивным поглощением в видимой области, в частности, высокими значениями коэффициентов молярного поглощения.

В работе разработаны простые методы синтеза новых карбазол-содержащих D- π -A хромофоров, позволяющие получать целевые соединения с хорошими выходами на основе легкодоступных исходных соединений, высокий выход дает возможность исследовать оптические и электрохимические свойства как растворов соединений, так и пленок, полученных на их основе. Благодаря хорошим фотофизическим свойствам карбазола, возможностям варьирования заместителей в карбазольном цикле, а также изменением типа и природы π -спейсера, можно эффективно настраивать фотофизические характеристики; это, в свою очередь, даёт возможность настраивать эффективное поглощение света с высокими значениями коэффициента молярного поглощения и низкой оптической шириной запрещенной зоны. Таким образом, фотофизические свойства, присущие полученным соединениям, делают их перспективными для использования как материалов в оптоэлектронных устройствах. Показано, что синтезированные в работе замещенные тиено[2,3-*b*]индолы, сопряженные с различными электроноакцепторными фрагментами, обладают эффективным поглощением в видимой области с высокими значениями коэффициентов молярного поглощения ($25000-30000 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), то есть эти соединения пригодны как материалы, используемые в солнечных батареях с объемным гетеропереходом. Полученные D- π -A хромофоры, содержащие *N,N*-диметиламино-группу в качестве донора и азо-группу как π -спейсер, благодаря своей структуре и фотофизическим свойствам могут служить перспективными составляющими в материалах, применяемых в устройствах нелинейной оптики.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Диссертация «Синтез новых сопряженных *push-pull* хромофоров D-π-A типа: оптические и электрохимические свойства» Бакиева Артура Наилевича соответствует паспорту научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, а именно: п. 1 – Выделение и очистка новых соединений; п. 3 – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; п. 7 – выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных в соавторстве

Основное содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в 17 научных работах, из них 7 статей, 4 из которых опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 10 тезисов докладов на конференциях.

Список публикаций (статей) соискателя.

1. **Bakiev, A. N.** Synthesis, optical and electrochemical properties of new thieno[2,3-b]indole-based dyes / **A. N. Bakiev**, R. A. Irgashev, E. V. Shklyayeva, A. N. Vasyanin, G. G. Abashev, G. L. Rusinov, V. N. Charushin // *Arkivoc.* – 2018. – Part. V. – P. 11-19.
2. Абашев, Г. Г. Синтез и исследование электропроводящих органических сопряженных систем, включающих электроактивные и хромофорные фрагменты / И. Ариленвинилены. Г. Г. Абашев, **А. Н. Бакиев**, А. Н. Васянин, Е. А. Игнатенко, Е. А. Комиссарова, И. В. Лунегов, Д. Г. Селиванова, Е. В. Шкляева // *Вестник Пермского Научного Центра УрО РАН.* – 2017. – Вып. 2. – С. 15-23.
3. **Bakiev, A. N.** New chromophores based on combination of ethylenedioxythiophene and carbazole fragments: synthesis and optoelectronic properties / **A. N. Bakiev**, O. A. Mayorova, A. A. Gorbunov, I. V. Lunegov, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // *Organic Photonics and Photovoltaics.* – 2016. – V. 4. – P. 44-51.
4. **Бакиев, А. Н.** Новые тиофенсодержащие *push-pull* хромофоры, включающие карбазольный и трифениламинный фрагменты: исследование оптических и электрохимических свойств / **А. Н. Бакиев**, Д. Г. Селиванова, 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.
5. **Бакиев, А. Н.** Получение 5-[4-(карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-карбальдегида и его конденсация с производным малоновой кислоты. Оптические и электрохимические

свойства / **А. Н. Бакиев**, А. А. Горбунов, И. В. Лунегов, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 66-70.

6. **Бакиев, А. Н.** Получение и применение карбазол-содержащих соединений для материалов органической электроники / **А. Н. Бакиев**, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Вестник Пермского Университета. – 2015. – Вып. 4. – Т. 20. – С. 4-37.

7. **Бакиев, А. Н.** Получение и исследование поли[9-гексадецил-3-фенил-6-(4-финилфенил)-9Н-карбазола] / **А. Н. Бакиев**, Е. В. Шкляева, И. В. Лунегов, И. Г. Мокрушин, Г. Г. Абашев // Журнал Общей Химии. – 2014. – Т. 84. – Вып. 7. – С. 1117-1123.

Диссертация «Синтез новых сопряженных *push-pull* хромофоров D-π-Атипа: оптические и электрохимические свойства» Бакиева Артура Наилевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия, отрасль науки – Химические науки.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: Шкляев Ю. В., д-р хим. наук (02.00.03), профессор, зав. отделом органического синтеза; Чернова Г. В., канд. техн. наук (02.00.04), ученый секретарь; Абашев Г. Г., д-р хим. наук (02.00.03, 02.00.04), профессор, вед. науч. сотр. лаборатории № 3; Чеканова Л. Г., канд. хим. наук (02.00.04), зав. лаборатории №4 ; Рожкова Ю. С., канд. хим. наук (02.00.03), ст. науч. сотр. лаборатории № 3; Смоляк А. А., канд. хим. наук (02.00.03), науч. сотр. лаборатории № 3; Слободинюк Д. Г., канд. хим. наук (02.00.03), науч. сотр. лаборатории № 3; Сторожева Т. С., канд. хим. наук (02.00.03), науч. сотр. лаборатории № 3; Перевощикова А. Н., мл. науч. сотр. лаборатории № 3; Плеханова И. В., мл. науч. сотр. лаборатории № 3; Морозов В. В., мл. науч. сотр. лаборатории № 3; Денисов М. С., канд. хим. наук (02.00.03), науч. сотр. лаборатории №8; Горбунова М. Н., канд. хим. наук (02.00.03), ст. науч. сотр. лаборатории № 8; Комиссарова Е. А. инженер лаборатории № 3; Заболотных С. А., мл. науч. сотр. лаборатории № 4; Ваулина В. Н., канд. хим. наук (02.00.04), науч. сотр. лаборатории № 4; Назаров М. А., мл. науч. сотр. лаборатории № 8, Назаров А. В., инженер лаборатории № 8; Гоголишвили В. О., инженер лаборатории № 4; Гоголишвили О. Ш., инженер лаборатории № 4; Игнашевич А. Н. аспирант лаборатории № 3; Шкляева Е. В., канд. хим. наук (02.00.03), доцент кафедры органической химии ФГБОУ ВО «ПГНИУ».

Заключение принято на совместном заседании лаборатории синтеза активных реагентов (№ 3), органических комплексообразующих реагентов (№ 4), биологически активных

соединений (№ 8) «Института Технической Химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук».

На заседании присутствовал 21 человек. Результаты голосования: «за» – 21 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 7 от 25 декабря 2019 г.

Председательствующий
на совместном заседании
лабораторий «ИТХ УрО РАН»

Шкляев Ю. В.,
д-р хим. наук, профессор,
зав. отделом органического синтеза
«ИТХ УрО РАН»

Секретарь
Совместного заседания
Лабораторий «ИТХ УрО РАН»

Рожкова Ю. С.,
к.х.н. старший научный сотрудник
лаборатории синтеза активных реагентов
«ИТХ УрО РАН»