

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Бакиева Артура Наилевича

**«Синтез новых сопряженных *push-pull* хромофоров D-π-A типа: фотофизические и электрохимические свойства»**, представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Диссертационная работа А.Н. Бакиева посвящена исследованию эффективных методов синтеза новых пуш-пульных систем на основе карбазолильного и *N,N*-диметилфенильного донорных фрагментов и разнообразных электроакцепторных групп, разделенных π-линкерами различной структуры, а также изучению их фотофизических и электрохимических свойств. *Актуальность работы* не вызывает сомнений, она обусловлена возможностью применения пуш-пульных систем на основе малых молекул в качестве перспективных материалов для молекулярной электроники при создании органических солнечных батарей, светоизлучающих диодов или полевых транзисторов. Следует отметить что, если сравнивать сопряженные полимеры с небольшими пуш-пульными молекулами, последние имеют значительные преимущества, благодаря их более легкому синтезу и очистке, а также четко определенной структуре и воспроизводимости свойств от партии к партии. Предпосылкой к проведению исследований, выполненных диссертантом, в направлении получения новых производных карбазола, *N,N*-диметиланилина и тиено[2,3-*b*]индола с электроакцепторными заместителями на основе производных малонодинитрила, индандиона и циануксусной кислоты явилась их хорошо известное применение в качестве зарядотранспортных, нелинейнооптических и флуоресцентных материалов, в том числе проявляющих эффект термически активированной отложенной флуоресценции (TADF). Все это обуславливает практическую значимость данной работы и соответствует современным тенденциям разработки материалов для органической электроники.

Диссертационная работа построена классическим образом. Она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 180 страницах машинописного текста и содержит 67 рисунков, 55 схем, 23 таблицы и 236 ссылок.

Во *введении* обоснован выбор темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В *литературном обзоре*, охватывающем данные 137 зарубежных и отечественных литературных источников с середины 90-х годов двадцатого века вплоть до 2019 года.

Автором обобщены и проанализированы данные по способам синтеза и применению в качестве материалов для солнечных батарей и нелинейной оптики хромофоров, содержащих электроноакцепторные фрагменты на основе циануксусной, роданинуксусной, биарбитуровой и тиобарбитуровой кислот, а также малодинитрила и 1,3-индандиона. Проведенный обзор, занимающий около трети объема диссертации (55 страниц), продемонстрировал актуальность поставленной в диссертации задачи и позволил в полной мере оценить оригинальность и целесообразность выбранного А.Н. Бакиевым направления для получения новых пуш-пульных хромофоров с перспективными фотофизическими и электрохимическими свойствами.

Во второй главе диссертантом излагаются результаты собственных научных исследований. В качестве основных целевых веществ были синтезированы донорно-акцепторные сопряжённые системы на основе производных карбазола, *N,N*-диметиланилина или тиено[2,3-*b*]индола, содержащих различные электроноакцепторные группы, соединенные через тифеновые, 3,4-этилендиокситиофеновые, этиленовые, ацетиленовые или азо-линкеры. Следует подчеркнуть, что практически все исходные соединения являются не продажными реактивами, а синтезированы диссертантом самостоятельно в ходе тщательной и кропотливой работы, потребовавшей дополнительной очистки реагентов и абсолютизации растворителей. Диссертантом был использован широкий спектр синтетических приемов, включающих как классические реакции, например, формилирования по Вильсмейеру-Хааку и Клауссона-Кааса (получение пиррольного цикла из аминогруппы), так и современные палладий-катализируемые кросс-сочетания по Сузуки, Хеку и Соногашира.

Артуром Наилевичем было убедительно показано, что синтезированные им новые биполярные гетероциклические системы представляют несомненный интерес в качестве компонентов устройств органической электроники на основании исследований их спектров поглощения и испускания, данными циклической вольтамперометрии, а также получением в ходе электрохимической полимеризации проводящих пленок, структура которых была подробно изучена с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии.

В «Экспериментальной части» (Глава 3) описаны общие и частные методики синтеза веществ, полученных в этой работе, а также их спектральные характеристики.

Заключение диссертации выполнено как обобщение полученных результатов в виде пяти *обоснованных выводов*, основанных на представленных экспериментальных материалах. Отдельно представлены перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

*Хорошая степень обоснованности выводов и достоверность полученных результатов* основана на широком применении современных физико-химических методов:



ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, спектроскопии электронного поглощения и флуоресцентной спектроскопии. Морфология пленок, полученных электрохимическим окислением, изучена с использованием атомно-силового и сканирующего туннельного микроскопа. Автором проделана обширная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов.

Основное содержание диссертационного исследования изложено в виде 7 статей, в том числе 4 из них в реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Бакиева А.Н. можно заявить, что все поставленные задачи выполнены, соответственно, цели достигнуты.

Результаты диссертационной работы оригинальны и опубликованы в виде 7 статей, в том числе 4 из них в реферируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а также рекомендованных ВАК РФ. В кратком виде и по содержанию точно результаты диссертационной работы изложены в автореферате.

За исключением некоторого незначительного количества встретившихся опечаток и неудачных выражений возникли некоторые вопросы и замечания:

1. К сожалению, некоторые разделы [например, разделы с 2.1.1 по 2.1.5 и 2.2.2,] в главе 2 (Обсуждение результатов) заканчиваются рисунком, схемой или таблицей и не содержат обобщающего вывода.
2. Также, в качестве незначительного недостатка, в оформлении работы можно отметить, полное отсутствие указания выходов на схемах в литературном обзоре. Тоже самое относится и к промежуточным соединениям в главе 2 (Обсуждение результатов).
3. Страница 78, Схема 2.19: Соединение **59** – это один из *E*-/*Z*-изомеров или их смесь? Если это индивидуальный изомер, то какой и почему?
4. При описании флуоресценции полученных соединений во всех таблицах приводятся только значения максимумов испускания, в то время как такой важнейший количественный показатель как относительный квантовый выход отсутствует. С чем это связано?
5. Страница 110: На рисунке 2.23 перепутаны местами спектры поглощения для соединения **65** и **66**.

Отмеченные замечания носят частный характер и не влияют на общее благоприятное впечатление о диссертационной работе. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Результаты диссертационной работы А.Н. Бакиева представляют интерес для широкого круга специалистов, работающих в области органической химии, и могут быть использованы в таких научных учреждениях как ИОХ РАН, ИОС УрО РАН, ИНЭОС РАН, МГУ, СПбГУ и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Бакиева Артура Наилевича «Синтез новых сопряженных push-pull хромофоров D-π-A типа: фотофизические и электрохимические свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющее значение в органической химии, а именно разработаны простые методы синтеза новых D-π-A хромофоров на основе малых молекул, представляющие интерес в качестве материалов для органической электроники и фотовольтаики.

Таким образом, диссертационная работа Артура Наилевича Бакиева по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Артур Наилевич Бакиев, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.03 – Органическая химия.

### **Вербицкий Егор Владимирович**

доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия),  
старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений ИОС УрО РАН  
e-mail: [verbitsky@ios.uran.ru](mailto:verbitsky@ios.uran.ru); Тел. +7 (343) 362-34-32

28 августа 2020 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)

620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22/ ул. Академическая, д. 20.  
Тел./факс: +7 (343) 369-30-58; e-mail: [charushin@ios.uran.ru](mailto:charushin@ios.uran.ru); сайт: <https://www.ios.uran.ru>

Подпись Е.В. Вербицкого заверяю:

Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н.



Красникова О.В.