

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования

«Воронежский государственный
университет»

д.х.н., доц. О.А. Козадеров.

«01» сентября 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» на диссертационную работу Бакиева Артура Наилевича «СИНТЕЗ НОВЫХ СОПРЯЖЕННЫХ *push-pull* ХРОМОФОРОВ D-π-A ТИПА: ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Бакиева Артура Наилевича посвящена разработке методов синтеза полициклических сопряженных систем, содержащих электронодонорные (карбазольный, тиофеновый, тиено[2,3-b]индольный, N,N-диметиламинофенильный) фрагменты, различные электроноакцепторные группы и π-спейсеры, комплексному изучению структуры, фото- и электрофизических свойств полученных соединений и тонких пленок на их основе, поиску направлений практического применения, в том числе в качестве материалов, используемых в солнечных батареях и в устройствах нелинейной оптики.

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений в связи с большой практической значимостью рассматриваемых сопряженных полициклов. Все синтезированные сопряженные системы перспективны для использования в оптоэлектронике, как материалы для создания солнечных ба-

тарей с объемным гетеропереходом. Основная актуальная проблема в этой области – повышение эффективности преобразования света, стабильности устройства, что может быть достигнуто благодаря гибкой настройке структуры хромофора. Именно в этом русле выполнено данное исследование.

Диссертационная работа имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, заключение и список цитируемой литературы из 236 наименований. Общий объем диссертации составляет 180 страниц.

В обширном обзоре литературы (54 стр.), подробно рассмотрены сведения о подходах к синтезу полициклических сопряженных систем и их применению для создания новых материалов, применяемых в органической электронике. При этом систематизация данных основана на анализе природы электроноакцепторного фрагмента молекулы хромофора. Автором проанализированы 137 научных публикаций, более трети из которых за последние пять лет. В заключении к обзору литературы представлено обоснование необходимости проведения данного исследования. Необходимо отметить, что эта глава диссертации хорошо структурирована, ясно и грамотно изложена, содержит незначительное количество опечаток и стилистических погрешностей. Несколько осложняет восприятие материала римские цифры, которые использованы автором для нумерации соединений.

Собственные результаты автора отражены в главе обсуждение результатов и включают:

- многостадийный синтез новых полициклических D-π-A хромофоров, содержащих замещенные по разным положениям пиррольный, карбазольный, тиофеновый, тиено[2,3-b]индольный циклы, а также электроноакцепторные дицианометилиденный, индандионовый, инденоновый, пропен-2-еноновый фрагменты, с использованием классических методов органического синтеза;
- комплексное исследование структуры и фото- и электрохимических свойств полученных соединений;

- установление зависимостей физико-химических характеристик (ширины запрещенной зоны, коэффициента молярного поглощения, энергии ВЗМО и НСМО и др.)

- получение и исследование структуры и свойств тонких пленок синтезированных соединений.

В экспериментальной части приведены методики синтеза всех соединений, которые дают достаточно четкое представление о характере проведенных экспериментов и дополняют данные, приведенные в главе 2.

Диссертанту удалось **достоверно** установить структуру всех полученных соединений с использованием комплекса современных методов анализа структуры органических соединений, в том числе элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и рентгено-структурного анализа.

Таким образом, **новыми результатами**, полученными Бакиевым Артуром Наилевичем стали: синтез новых хромофоров на основе взаимодействия 5-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]тиофен-2-карбальдегида, 2-{5'-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-битиофен-5-ил}-2-карбальдегида, 5-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида, 2-{5'-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]-2,2'-би(3,4-этилендиокси)тиофен)-5-ил}-2-карбальдегида, 5-[(9-гексил-9Н-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-карбальдегида, 5-{2-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]этинил}-3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида, 5-[(9-гексил-9Н-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-карбальдегида, 5-[(9-фенил-9Н-карбазол-3-ил)этинил]-(3,4-этилендиокси)тиофено-2-ил-2-карбальдегида, 5-{2-[4-(9Н-карбазол-9-ил)фенил]этинил}3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида с производными малоновой кислоты, 5-{8-(2-этилгексил)-8Н-тиено[2,3-b]индол-2-ил}тиофен-2-карбальдегида, с производными малоновой кислоты, 3-дицианоэтиледенинданона и индандиона. Спектроскопическими и вольтамперометрическими методами изучены оптические и электрохимические свойства полученных соединений, на осно-

вании которых рассчитаны значения ВЗМО и НСМО, найдена ширина запрещенной зоны и др. Синтез тонких пленок на основе разработанных соединений и изучение морфологии их поверхности и оптических свойств подтверждает **практическую значимость** работы.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в решении фундаментальной задачи: установлении зависимостей свойств соединений от их структуры. В частности, автором оценивается влияние природы электроноакцепторных и электронодонорных заместителей, а также π -спейсера на оптические и электрохимические свойства синтезированных соединений.

В целом, диссертационная работа Бакиева Артура Наилевича выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и представляет собой комплексное и законченное научное исследование, в котором синтезированы и охарактеризованы три серии хромофоров, содержащих, соответственно, донорные карбазольный, тиено[2,3-*b*]индольный и диметиламинофенильный фрагменты.

По работе Бакиева Артура Наилевича возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Основная концепция представленной работы заключается в получении новых хромофоров, обладающих оптическими и электрохимическими характеристиками, которые можно «настраивать», варьируя некоторыми структурными компонентами (типом донорного и акцепторного фрагментов, природой π -линкера). Однако, автором не приведено достаточно четкое обоснование выбора синтезированных и исследованных структур. И как логическое продолжение этого не видно какие рекомендации можно сделать по итогам работы, демонстрирующие связь того или иного структурного фрагмента с конкретными фото- и электрохимическими параметрами? Возможно соискатель намерен сделать это в ходе своего доклада.

2. Чтение синтетической части диссертации вызывает некоторое уныние, т.к. методы во многих случаях буквально перечислены через запятую (например,

с.69 соедин. 18-23; с.74 соедин. 40, с.75 соедин.45 и др.) без должного для таких случаев обсуждения выбора синтетических подходов, реагентов, растворителей и пр.

3. Автором исследованы хромофоры **31** и **36** на основе N-алкилкарбазола и хромофоры **57-59** на основе N-алкилтиено[2,3-b]индола, почему в первом случае в качестве алкилирующегося средства использовался гексилбромид, а во втором 2-этилгексилбромид. Может ли длина и структура алкильной группы влиять на фото- и электрофизические свойства синтезируемого хромофора?

4. В диссертации приводится большое количество спектральных данных, однако примеров самих спектров нет, хотелось бы в качестве рисунков или в приложении видеть хотя бы один спектр на группу близких по структуре веществ.

5. Для некоторых соединений не представлены сведения о температуре кипения (**3**, **26**) или температуре плавления (**14**, **19-21** и др.). При описании свойств пленок (например, стр. 118, 122) отмечено, что они «не растворимы в обычных органических растворителях», какие растворители автор работы относит к «обычным»?

6. Как любая большая работа, диссертация Бакиева Артура Наилевича не лишена некоторых опечаток и стилистических погрешностей в тексте (например, на стр. 18, 20, 35 и др.).

Тем не менее, сделанные замечания носят, в основном, технический или дискуссионный характер и не умаляют имеющиеся достоинства и научную значимость выполненного исследования. Полученные результаты, отражающие большой фактический материал, представляют как практический, так и теоретический интерес и могут быть использованы исследовательскими коллективами химических институтов и факультетов МГУ, СПбГУ, Воронежского государственного университета, Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Института орга-

нической химии РАН (г. Москва), ИрИХ СО РАН (Иркутск), МИТХТ (г. Москва), СПбТУ (Технологический институт) (г. Санкт-Петербург), Новосибирского Института органической химии СО РАН (г. Новосибирск), Казанского (Приволжского) федерального университета (г. Казань) при проведении экспериментальных исследований, а также в курсах, посвященных химии полициклических соединений. Текст автореферата, а также 4 статьи, опубликованные автором в ведущих рецензируемых журналах, представление полученных результатов на конференциях в полном объеме передают содержание диссертационной работы. Выводы, сделанные автором, четко сформулированы, обоснованы и отражают основное содержание работы.

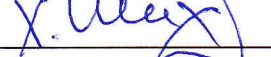
Проверка текста по программе «Антиплагиат» (Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат» - <http://vsu.antiplagiat.ru>) показала высокий уровень оригинальности текста (оригинальность - 73,05%, цитирования – 15,92 %), выявленные совпадения (11,03%) не являются плагиатом. Анализ отчета показал, что в исследуемом документе присутствуют корректные совпадения в виде фрагментов, содержащих стандартные фразы, описывающие структурные элементы диссертации; терминология и устойчивые словосочетания; цитаты со ссылками на документы в библиографическом перечне. В работе нет заимствования материала без ссылки на первоисточник.

Содержание автореферата и диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 – органическая химия (п.п. 1, 3, 7).

Считаем, что рассматриваемая диссертационная работа соответствует специальности 02.00.03 – органическая химия, отвечает требованиям, установленным п. 9-10, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии гетероциклических соединений решена актуальная задача органической химии по разработке методов синтеза серии сопряженных полициклических соединений, содержащих электронодонорные

(карбазольный, тиофеновый, тиено[2,3-b]индольный, N,N-диметиламинофенильный) фрагменты, различные электроноакцепторные группы и изучению взаимосвязи структуры полученных соединений и их фото- и электрофизических свойств, а ее автор, Бакиев Артур Наилевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Отзыв составлен заведующим кафедрой органической химии ФГБОУ ВО ВГУ, д.х.н., проф. Шихалиевым Х.С. Отзыв обсужден и единогласно утвержден на заседании кафедры органической химии химического факультета Воронежского государственного университета 01 сентября 2020 г. года, протокол № 1003-9.

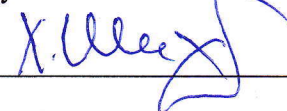
Шихалиев Хидмет Сафарович 
доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия)
профессор (Органическая химия),
заведующий кафедрой органической химии
химического факультета Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Воронежский государственный университет»
тел.: 8(473)-2-208-433
e-mail: chocd201@chem.vsu.ru

01.09.2020 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский Государственный Университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»);
394018, Российская Федерация, Воронежская область, г. Воронеж, Университетская площадь д. 1;
тел.: +7(473) 220-75-21; факс: +7(473) 220-87-55;
e-mail: rector@vsu.ru;
сайт: www.vsu.ru

Я, Шихалиев Хидмет Сафарович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 002.198.02, и их дальнейшую обработку


_____(Шихалиев Х.С.)