

Председателю диссертационного совета
24.1.218.02 при УФИЦ РАН
д.х.н., проф. Хурсану С.Л.

**Заключение экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.218.02
по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук на базе Федерального государственного бюджетного
научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук**

от «30» сентября 2022 года по ознакомлению с диссертационной работой
Чухланцевой Анны Николаевны, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.3 Органическая химия

Председатель комиссии – д.х.н., проф. Мустафин А.Г.

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Куковинец О.С.

д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю.

Комиссия диссертационного совета 24.1.218.02, ознакомившись с диссертационной работой младшего научного сотрудника 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 Чухланцевой Анны Николаевны на тему «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, пришла к следующему заключению:

1. Актуальность темы

Органические структуры, молекулы которых содержат одновременно электронодонорные и электроноакцепторные группы, соединенные между собой π -сопряженной системой, представляют важный класс соединений, который привлекает все большее внимание как компонент материалов для создания устройств органической электроники. Такие соединения проявляют флуоресцентные, электромагнитные и нелинейно-оптические свойства, что позволяет использовать их в качестве материалов

органических светодиодов, фотоэлектрических элементов, солнечных батарей, оптоволоконных устройств, хемосенсоров, а также использовать в области фотоинициированной полимеризации.

Симметричные и несимметричные 1,3-диарил(гетарил)замещенные проп-2-ен-1-оны (халконы), содержащие на концах цепи сопряжения электронодонорные фрагменты, перспективны для создания таких хромофоров благодаря присутствию в их молекулах центрального электроноакцепторного пропенонового фрагмента. Преимущество халконов состоит не только в простоте методов их синтеза, но и в том, что на их основе могут быть получены различные замещенные карбо- и гетероциклы; использование несимметричных и симметричных халконов позволяет варьировать природу заместителей в структуре получаемых циклов. Среди реакций циклизации халконов стоит выделить их взаимодействия с малодинитрилом, в результате которых, при различных соотношениях реагентов и использовании катализаторов, образуются 4,6-дизамещенные 2-амино-3-цианопиридины и 4,6-дизамещенные 2-амино-1,3-дикарбонитрилы, чаще называемые 3,5-дизамещенными 2,6-дицианоанилинами. Такие хромофоры не только обладают протяженной π -сопряженной системой, но и имеют в своем составе цианогруппы, обладающие сильными электроноакцепторными свойствами. Кроме того, первичные аминогруппы и цианогруппы, входящие в структуру таких хромофоров, могут быть далее использованы для получения хромофоров с ещё более расширенной π -сопряженной системой.

Возможность варьировать структуру халконов и получаемых из них карбо- и гетероциклов, позволяет настраивать оптические, физико-химические и физические характеристики и свойства целевых соединений. К важным характеристикам относятся область поглощения и испускания света, величины максимумов поглощения и испускания, квантовый выход фотолюминесценции, ширина запрещенной зоны, энергии фронтальных орбиталей. Данные параметры напрямую связаны с эффективностью работы электронных устройств.

Анализ литературных данных показывает, что существует необходимость разработки новых материалов с заданными свойствами. Необходимых свойств можно достичь комбинацией различных структурных фрагментов и функциональных групп в молекуле одного соединения, что зачастую приводит к получению материалов, обладающих новыми уникальными свойствами. Исходя из этого, направленный дизайн и синтез новых халконов, их последующая циклизация, исследование физико-химических свойств является актуальной задачей органической химии.

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад Чухланцевой А. Н. состоит в сборе и анализе литературных данных, ею лично выполнена вся экспериментальная часть работы, которая включает синтез исходных соединений и π -сопряженных структур, очистку синтезированных соединений, запись спектров поглощения и испускания, определение коэффициентов молярного поглощения, значений квантового выхода флуоресценции и расчет дипольных моментов, а также проведение электрохимического окисления полученных соединений. Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе, интерпретации полученных результатов, а также в написании научных статей.

3. Достоверность результатов проведенных исследований

Структура и чистота полученных соединений подтверждена современными методами ИК-, ЯМР- и масс-спектропии, элементным и рентгеноструктурным анализами. Все эксперименты выполнены на сертифицированном оборудовании «Института технической химии УрО РАН» и Пермского государственного национального исследовательского университета. Квантово-химические расчеты выполнены на МВК «ПГНИУ-Kepler».

4. Научная новизна и практическая значимость

Синтезированы и охарактеризованы современными физико-химическими методами новые халконы, 2,6-дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины, которые содержат в своем составе перспективные с точки зрения органической электроники фрагменты, такие как тиюфен, 3,4-этилендиокситиюфен, карбазолы, 1-азаиндолизин, *N,N*-дизамещенные анилины и др.

С помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии исследованы оптические свойства синтезированных соединений, на основании которых рассчитаны сдвиг Стокса, ширина запрещенной зоны, коэффициент молярного поглощения, дипольный момент и квантовый выход флуоресценции. На основании исследования электрохимического поведения методом циклической вольтамперометрии рассчитаны энергии граничных орбиталей.

Изучено влияние введения различных электронодонорных фрагментов в структуру халконов и 2,6-дицианоанилинов на проявляемые ими оптические и электрохимические свойства с установлением перспектив применения в устройствах органической электроники. Показано, что полученные π -сопряженные хромофоры обладают низкими значениями ширины запрещенной зоны и интенсивным поглощением в видимой области, высокими значениями коэффициентов молярного поглощения. Разработаны и применены стратегии синтеза новых π -сопряженных хромофоров, содержащих различные донорные и

акцепторные фрагменты, позволяющие получать целевые соединения с использованием простых синтетических процедур на основе легкодоступных исходных соединений.

Одновременное введение в структуру халконов дифениламино группы, а также карбазольных фрагментов позволило получить соединения, характеризующиеся высоким значением квантового выхода флуоресценции (30–48%). Кроме того, высокими значениями квантового выхода флуоресценции обладают халконы, содержащие 4-*бис*(2-гидроксиэтил)аминофенильный фрагмент (10-44%), проявляющие положительный сольватохромный эффект, а халкон, имеющий в своем составе также и 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент, обладает высоким значением дипольного момента, что делает этот хромофор перспективным кандидатом для устройств нелинейной оптики. Установлено, что *бис*-халконы, содержащие на концах цепи сопряжения карбазольные фрагмент, характеризуются большим коэффициентом молярного поглощения (25000-64000 л/моль·см). Данный факт свидетельствует о возможности использования таких структур в качестве материалов для солнечных батарей.

5. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные научные результаты диссертации изложены в 8 статьях, из них 6 – в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований.

Требования к публикации основных научных результатов диссертации, предусмотренные пунктами 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, выполнены.

Наиболее значимыми являются следующие работы:

1. Synthesis and optical properties of novel chalcones containing 4-bis(2-hydroxyethyl)aminophenyl fragment / **A. N. Chukhlantseva**, M. V. Dmitriev, O. A. Maiorova, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32, №2. – P. 268-270.

2. Новые халконы, содержащие карбазольные и 3,4-этилендиокситиофеновые фрагменты / **А. Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Д. Г. Селиванова, Т. В. Шаврина, О. А. Майорова, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // *Журнал органической химии*. – 2017. – Т. 53, № 7. – С. 1087-1090.

3. Синтез и оптические свойства новых халконов, содержащих 3,4-этилендиокситиофеновый фрагмент / **А.Н. Игнашевич (А. Н. Чухланцева)**, Т.В. Шаврина, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев // *Журнал органической химии*. – 2020. – Т. 56, №11. – С. 1710-1720.

4. Новые халконы, содержащие 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридиновый фрагмент: синтез и физико-химические свойства / А. Н. Чухланцева, Д. А. Ермолов, И. В. Лунегов, И. Г. Мокрушин, Е. В. Шкляева, Г. Г. Абашев // Журнал органической химии. – 2021. – Т. 57, №12. – С. 1717-1726.

6. Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует отрасли науки «Химические науки» и паспорту научной специальности 1.4.3. Органическая химия, а именно пунктам:

1. Выделение и очистка новых соединений;
3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул;
7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

7. Ценность научных работ соискателя

Полученные в диссертационной работе новые результаты соответствуют фундаментальным направлениям развития современного органического синтеза. Синтезированы ранее не описанные халконы, циклизацией которых получены хромофоры, содержащие цианогруппы (2,6-дицианоанилины и 2-амино-3-цианопиридины).

Для синтезированных в работе π -сопряженных хромофоров систематически исследовано влияние их строения на их оптические и электрохимические свойства. Выявлены закономерности влияния электронодонорных и электроноакцепторных заместителей, находящихся в структуре синтезированных хромофоров, а также симметрии молекул в целом на физико-химические свойства соединений. Установлено, что синтезированные π -сопряженные хромофоры являются перспективными соединениями для материалов, применяемых в разных областях органической электроники.

8. Научная зрелость соискателя

Чухланцева Анна Николаевна в ходе выполнения диссертационной работы проявила себя как дисциплинированный, ответственный и работоспособный исследователь, владеющий навыками современного органического синтеза, выделения, очистки и идентификации синтезированных соединений. На всех этапах работы над диссертацией Чухланцева А.Н. проявила высокий уровень как практической, так и теоретической подготовки, которая позволила ей освоить различные методы синтеза хромофоров и исследования их свойств различными физико-химическими методами. Чухланцева А.Н. является компетентным специалистом, владеющим необходимыми навыками практической и научной деятельности, по своей квалификации заслуживающим степени кандидата химических наук.

9. Проверка диссертации на наличие заимствованного материала без ссылки на авторов

В тексте диссертации соискатель ссылается на авторов и источники заимствования материалов и отдельных результатов, также отмечает полученные лично и (или) в соавторстве результаты, что говорит о соблюдении требований, установленных **пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней**. Итоговая оценка оригинальности по системе проверки использования заимствованного материала без ссылки на автора составила 83.6 %, включая корректное цитирование (16.28%) и самоцитирование (2.84%). Заключение экспертной комиссии и автоматический отчет прилагаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспертная комиссия единогласно решила, что диссертация Чухланцевой Анны Николаевны «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, отсутствует заимствованный материал без ссылок на авторов или источники заимствования.

Текст диссертации, представленной в диссертационный совет 24.1.218.02, идентичен тексту диссертации, размещенному на сайте организации (www.ufaras.ru). Диссертация Чухланцевой Анны Николаевны «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств», может быть принята диссертационным советом 24.1.218.02 к защите по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Рекомендовать официальными оппонентами следующих специалистов:

Носову Эмилию Владимировну – доктора химических наук, профессора кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина» (УрФУ); 620002, Российская Федерация, Свердловская обл.,

г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 28; тел.: +7 (343) 375-45-01; сайт: <https://urfu.ru>; e-mail: emilia.nosova@urfu.ru; ректор УрФУ к.и.н. Кокшаров Виктор Анатольевич;

Тухватшина Вадима Салаватовича – кандидата химических наук, доцента кафедры органической и биорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ); 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: +7 (347) (347) 229-97-92; сайт: <https://bashedu.ru>; e-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru; и.о. ректора БашГУ д.х.н., проф. Захаров Вадим Петрович.

Рекомендовать ведущую организацию:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова» (ФГБОУ ВО ПГАТУ); 614990, Российская Федерация, Пермский край, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23.; тел.: +7 (342) 217-96-17; сайт: <https://pgsha.ru>; e-mail: info@pgatu.ru; ректор ФГБОУ ВО ПГАТУ, к.и.н. Андреев Алексей Петрович.

Председатель комиссии – д.х.н., проф. Мустафин А.Г.

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Куковинец О.С.

д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю.

«30» сентября 2022 г.

Заключение

о допустимости выявленного объема текстовых совпадений между текстом диссертации и источниками, авторство которых установлено, для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной (квалификационной) работы

по диссертации Чухланцевой Анны Николаевны на тему «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств» представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Экспертная комиссия в составе **председателя комиссии** д.х.н., проф. Мустафина А.Г., **членов комиссии** д.х.н., проф. Куковинец О.С и д.х.н., проф. Ишмуратова Г.Ю.

рассмотрела представленный для проведения экспертизы комплект документов в составе:

1. Полный текст диссертации в электронном виде.
2. Распечатка текста диссертации.
3. Автоматический отчет системы «Антиплагиат» о выявленных текстовых совпадениях с указанием ссылок на источники совпадающих фрагментов.

Отчет о выявленных текстовых совпадениях и о количественно оцененной степени близости каждого выявленного совпадения, проведенной в системе Антиплагиат (www.antiplagiat.ru) выявил 35.49 % текстовых совпадений (включая самоцитирование автора и цитирование научной литературы по тематике работы, оформленное по ГОСТ). Содержательная экспертиза текстовых совпадений с учетом ссылок на источники совпадающих фрагментов, детальной информации о совпадающих фрагментах показала, что выявленные совпадения представляют собой цитаты собственных материалов и корректное цитирование источников, с указанием ссылок на них.

Таким образом, на основании анализа информации о совпадающих фрагментах, их источниках и количества оцененной степени близости каждого выявленного совпадения комиссия постановила, что выявленный объем текстовых совпадений допустим для рассмотрения рукописи диссертации как оригинальной научной работы. Диссертация Чухланцевой Анны Николаевны на тему «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств» представленная на соискание ученой степени докторских наук по специальности 1.4.3. Органическая химия может считаться полностью оригинальной работой.

Приложение: Автоматический отчет о проверке на плагиат диссертации «Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств» представленной на соискание ученой

степени кандидата наук по специальности 1.4.3. Органическая химия (система антиплагиат www.antiplagiat.ru).

Пояснения к автоматическому отчету:

1. Источники № 8, 11, 24, 30, 47-49, 56, 94 – ссылки на публикации автора диссертации.
2. Источники № 01 – являются ссылками на научную литературу по данной тематике, оформленными по ГОСТ.
3. Источники № 02-07, 9, 10, 12-23, 25-29, 31-33, 37-39, 42-44, 50, 55, 63, 75, 78, 80, 93, 95, 98, 106, 108, 116 – содержат общепринятые аббревиатуры и расшифровки, часто употребляемые фразы и словосочетания, не являющиеся предметом авторской работы.

Председатель комиссии – д.х.н., проф. Мустафин А.Г.

Члены комиссии:

д.х.н., проф. Куковинец О.С.

д.х.н., проф. Ишмуратов Г.Ю.

Председатель диссертационного совета 24.1.218.02

д.х.н., проф. Хурсан С.Л.



Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02

к.х.н. Цыпышева И.П.

« 30 » сентября 2022 г.