

УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения

высшего образования «Пермский
государственный аграрно-
технологический университет имени
академика Д.Н. Прянишникова»,

/ А. П. Андреев

«24» октября 2022



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу
ЧУХЛАНЦЕВОЙ АННЫ НИКОЛАЕВНЫ

«Новые халконы и π -сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и
исследование фотофизических и электрохимических свойств»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Диссертационная работа Чухланцевой Анны Николаевны посвящена разработке методов синтеза π -сопряженных хромофоров, таких как халконов и полученных на их основе 4,6-дизамещенных 2-амино-3-цианопиридинов и 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов, содержащих электронодонорные (тиофеновый, 3,4-этилендиокситиофеновый, карбазольный, 1-азаиндолизиновый и др.) фрагменты. В работе комплексно исследованы фото- и электрохимические свойства синтезированных соединений, определены направления потенциального практического применения, в том числе в качестве материалов для органических светодиодов, солнечных батарей и для устройств нелинейной оптики.

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений в связи с большой практической значимостью рассматриваемых сопряженных хромофоров - халконов, дицианоанилинов и аминцианопиридинов, некоторые из которых оказались перспективными как материалы для органической электроники. Одна из актуальных задач современной области органической химии состоит в осуществлении направленного рационального дизайна структуры новых хромофоров с заданными свойствами и их

последующего синтеза, что можно достигнуть уже на стадии синтеза целевого продукта и исходных соединений, в частности, с помощью подбора и комбинации электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. Именно в этом направлении выполнено данное исследование.

Диссертационная работа имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, заключение и список цитируемой литературы из 237 наименований. Общий объем диссертации составляет 157 страниц. В подробном обзоре литературы, занимающем 55 страниц представленной диссертационной работы, детально рассмотрены сведения о подходах к синтезу халконов и их применению для создания новых материалов, применяемых в органической электронике. Необходимо отметить, что эта глава диссертации хорошо структурирована, ясно и грамотно изложена. В первой части литературного обзора показано многообразие современных методов синтеза халконов, во второй части обзора приведены сведения о халконах, синтезированных для их последующего исследования в качестве материалов, применяемых в различных областях органической электроники (ОЭ), причем в каждом разделе второй части обзора рассматривается та или иная область ОЭ. Основная часть информации, представленной в этой части литературного обзора, взята из источников за последние 5 лет. В последующих частях обзора литературы показано, что халконы не только сами по себе являются перспективными хромофорами, но и могут служить промежуточными продуктами в синтезе более сложных π -сопряженных систем, что может быть выполнено, например, с помощью модификации терминальных групп халконов или с помощью циклизации халконов, приводящей к образованию гетероциклов разнообразного строения. В заключении к обзору литературы представлено обоснование необходимости проведения данного исследования.

Собственные результаты работы автора отражены в главе «Обсуждение результатов» и включают:

- синтез исходных альдегидов и кетонов, дальнейшая модификация некоторых кетонов с целью расширения цепи сопряжения путем введения дополнительного тиофенового фрагмента (реакцией Вильсмейера-Хаака-Арнольда, которая представляет собой безметалльный способ образования C-C-связи);
- синтез халконов, содержащих различное число проп-2-еновых фрагментов (моно-, бис- и трисхалконов);
- получение 4,6-дизамещенных 2-амино-3-цианопиридинов и 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов циклизацией соответствующих халконов, а также многокомпонентными реакциями из альдегидов и кетонов;

- комплексное исследование структуры и фото- и электрохимических свойств полученных соединений;

- установление зависимостей физико-химических характеристик (ширины запрещенной зоны, коэффициента молярного поглощения, квантового выхода флуоресценции энергий граничных орбиталей от структуры хромофоров;

- определение дипольных моментов основного и возбужденного состояний одного из синтезированных халконов сольватохромными и квантово-химическими методами.

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

Диссертантом **достоверно** установлены структуры всех полученных соединений с использованием комплекса современных методов анализа структуры органических соединений, в том числе ИК- и ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, рентгеноструктурного и элементного анализов.

Таким образом, **новыми результатами**, полученными Чухланцевой Анной Николаевной, стали: синтез новых халконов на основе взаимодействия альдегидов (бензальдегида, 4-бромбензальдегида, 4-фторбензальдегида, тиофен-2-карбальдегида 2-хлоримидазо[1,2-а]пиридин-3-карбальдегида, 4-(дифениламино)бензальдегида, 4,4'-диформилтрифениламина, *трис*(4-формилфенил)амин, ((4-формилфенил)азандиил)-*бис*(этан-2,1-диил)диацетата, 3,4-этилендиокситиофен-2-карбальдегида, 3,4-этилендиокситиофен-2,5-дикарбальдегида, *ter*(EDOT)₃дикарбальдегида) и кетонов (4-фторацетофенона, 4-бромацетофенона, 4-амиоацетофенона, 2-(4-ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофена, 2,5-ди(4-ацетилфенил)-3,4-этилендиокситиофена, 2-ацетил-3,4-этилендиокситиофена, 2,5-диацетил-3,4-этилендиокситиофена, 2-ацетил-тиофена, 2-ацетил-5-бромтиофена, 3-ацетил-9-этил-9*H*-карбазола, 3-ацетил-9-(2-этилгексил)-9*H*-карбазола, 3-ацетил-9-(2-бромэтил)-9*H*-карбазола, 3-ацетил-9-гексил-9*H*-карбазола, 3-ацетил-9-гексадецил-9*H*-карбазола, 3,6-диацетил-9-этил-9*H*-карбазола, 3,6-диацетил-9-(2-этилгексил)-9*H*-карбазола, 1-(5'-бром-[2,2'-битиофен]-5-ил)этанона, 1-(5-(9-этил-9*H*-карбазол-3-ил)тиофен-2-ил)этанона, 1-(5-(9-гексадецил-9*H*-карбазол-3-ил)-[2,2'-битиофен]-5-ил)этан-1-она).

Полученные халконы (например, 3-(2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)-1-(4-фторфенил)проп-2-ен-1-он, 3-(2,3-дигидротиено[3,4-*b*][1,4]диоксин-5-ил)-1-(тиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он, 1-(5-бром-тиофен-2-ил)-3-(3,4-этилендиокситиофен-2-ил)проп-2-ен-1-он) были использованы диссертантом для получения 4,6-дизамещенных 2-амино-3-цианопиридинов и 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов циклизацией

соответствующих 1,3-замещенных проп-ен-1-онов. Кроме того, для образования этих карбо- и гетероциклов были применены многокомпонентные реакции с участием альдегидов, кетонов и избытка малондинитрила.

Чухланцевой А.Н. подробно изучены оптические и электрохимические свойства полученных соединений, на основании полученных данных вычислены экспериментальные значения энергий граничных орбиталей, ширины запрещенной зоны и др. Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в решении фундаментальной задачи, а именно, в установлении характера изменения свойств синтезированных соединений от их структуры. В частности, автором оценивается влияние природы электрооакцепторных и электронодонорных заместителей и взаимное расположение фрагментов сопряженной системы на оптические и электрохимические свойства синтезированных хромофоров.

В целом, диссертационная работа Чухланцевой Анны Николаевны выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне и представляет собой комплексное и законченное научное исследование, в котором синтезированы и охарактеризованы три серии хромофоров: халконы, 4,6-дизамещенные 2-амино-3-цианопиридины и 3,5-дизамещенные 2,6-дицианоанилины.

По работе Чухланцевой Анны Николаевны 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 (в частности, природой донорных заместителей). Однако, автором не приведено достаточно четкое обоснование выбора электронодонорных заместителей (тиофена, 3,4-этилендиокситиофена, *N*-алкилкарбазолов, *N,N*-дизамещенных анилинов, 1-азаиндолизина, и др.). Возможно соискатель намерен сделать это в ходе своего доклада.

2. На схемах 2.22 и 2.27 продемонстрированы синтезы целевых хромофоров различными синтетическими путями. Однако ни на схемах, ни в тексте диссертации не указаны выходы продуктов реакций при использовании того или иного пути синтеза.

3. Как любая большая работа, диссертация Чухланцевой Анны Николаевны не лишена некоторых опечаток и стилистических погрешностей в тексте (например, на стр. 10, 32, 52 и др.).

Тем не менее, сделанные замечания носят, в основном, технический или дискуссионный характер и не умоляют 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, Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва), Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (г. Екатеринбург), Воронежского государственного университета, Южного федерального университета (г. Ростов-на-Дону), Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского (г. Саратов), Института органической химии РАН (г. Москва), ИрИХ СО РАН (г. 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 учебных курсах, посвященных химии полициклических соединений. Текст автореферата, а также 6 статей, опубликованных 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.

Заключение. Диссертация Чухланцевой Анны Николаевны «Новые халконы и π-сопряженные карбо- и гетероциклы на их основе: синтез и исследование фотофизических и электрохимических свойств», соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия, представляет собой научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии гетероциклических соединений решена актуальная задача органической химии по разработке методов синтеза серии сопряженных хромофоров, содержащих электронодонорные (тиофен, 3,4-этилендиокситиофен, *N*-алкилкарбазолы и др.) фрагменты, различные электроноакцепторные группы и изучению взаимосвязи структуры полученных соединений и их фото- и электрофизических свойств. Представленная работа 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 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Чухланцева Анна Николаевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утверждён на заседании кафедры общей химии факультета почвоведения, агрохимии, экологии и товароведения подразделения ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова», «24» октября 2022 г. (протокол № 2 от «24» октября 2022 г.) присутствовали 5 чел. категории научный персонал).

Акентьева Татьяна Анатольевна,
кандидат химических наук (02.00.03 –
Органическая химия), доцент (02.00.03 –
Органическая химия), заведующая кафедрой
общей химии факультета почвоведения,
агрохимии, экологии и товароведения
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Пермский государственный
аграрно-технологический университет имени
академика Д.Н. Прянишникова».

e-mail: akentjeva-perm@yandex.ru

тел.: +7 (342) 217-94-35

Я, Акентьева Татьяна Анатольевна,

согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«24» октября 2022 г.

Юнникова Лидия Петровна,
доктор химических наук (02.00.03 –
Органическая химия), профессор (02.00.03 –
Органическая химия) кафедры общей химии
факультета почвоведения, агрохимии, экологии и
товароведения Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Пермский
государственный аграрно-технологический
университет имени академика Д.Н.
Прянишникова».

e-mail: yunnikova@yahoo.com

тел.: +7 (342) 217-94-35

Я, Юнникова Лидия Петровна,

согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«24» октября 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова» (ФГБОУ ВО Пермский ГАТУ), 614990, Россия, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 23

Тел.: +7 (342) 217-96-17

E-mail: info@pgatu.ru

Сайт: www.pgsha.ru

Подписи Ацентьевой Т.А. и Юнниковой Л.П.

заверю:

У.о. профессора



Т.А. Ацентьева

«24» октября 2022 г.