

ОТЗЫВ

официального оппонента Князевой Екатерины Александровны на диссертационную работу Балакирева Дмитрия Олеговича «Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения; химические науки»

Растущие потребности человечества в экологически чистых, безопасных и дешевых источниках энергии обуславливают неугасающий на протяжении последних десятилетий интерес к возобновляемым энергоресурсам, среди которых преобразование солнечной энергии в электрический ток с помощью фотовольтаических технологий является наиболее многообещающим и, как следствие, интенсивно исследуемым направлением. Органические солнечные батареи (ОСБ), к которым, в частности, относятся батареи с объемным гетеропереходом на базе фуллереновых материалов, являются одними из перспективных фотовольтаических устройств, благодаря своей легкости, прочности, высокому сроку службы, а также простоте изготовления, сравнительной дешевизне составляющих компонентов, экологичности и возможности работы при низкой освещенности и в условиях рассеянного света. Диссертационная работа Балакирева Дмитрия Олеговича посвящена расширению молекулярного дизайна красителей для фуллереновых ОСБ и варьированию с его помощью эксплуатационных свойств конечных устройств с целью углубления понимания фундаментальной проблемы «структура-свойство» и получения фотовольтаических элементов с высокими конечными характеристиками.

Диссертационная работа Балакирева Д.О. построена традиционным образом: изложена на 196 страницах, состоит из введения, обзора литературы, посвященного ОСБ и используемым в них донорным и акцепторным материалам, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 155 наименований.

Во введении обозначены цели и задачи диссертационной работы, актуальность исследования и научная новизна полученных результатов. Работа Балакирева Д.О. посвящена разработке ряда новых донорных материалов для нефуллереновых ОСБ на основе сопряженных тиофенсодержащих олигомеров, установлению связей «структура-свойство», а также изучению и сравнению выходных параметров фотовольтаических элементов на основе полученных веществ.

полученных веществ, что характеризует Балакирева Д.О. как многогранного специалиста с широким кругозором. В диссертации успешно сочетаются внушительный объем экспериментальной синтетической работы по получению донорных материалов для ОСБ, обширное изучение оптических и электрохимических свойств полученных соединений, их растворимости, термической и термоокислительной стабильности, а также создание и тестирование прототипов нефуллереновых ОСБ на основе синтезированных автором веществ.

Внутри каждой серии ДМ Балакирев Д.О. фиксировал идентичные закономерности, что позволяет сделать вывод об общем характере и фундаментальной важности обнаруженных зависимостей. Использование концевых алкилдициановинильной (DCV) электроноакцепторных групп вместо алкилцианоацетатной (CNA) приводило к возрастанию термической и электрохимической стабильности полученных олигомеров, батохромному смещению спектров поглощения, снижению энергии их уровня НСМО и сужению ширины запрещенной зоны. Однако при конструировании ОСБ оказалось, что использование соединений с CNA группами в качестве ДМ достигаются более высокие значения КПД по сравнению с аналогами, имеющими DCV группы. Обнаруженные автором противоречия лишней раз подтверждают, что КПД финальных устройств не могут быть предсказаны на основании квантово-химических расчетов ключевых параметров отдельных структур, использующихся для создания ОСБ.

К наиболее значимым достижениям автора, на мой взгляд, стоит отнести успешное использование звездообразных олигомеров на основе дигидро-5*H*-дииндоло[3,2-*a*:3',2'-*c*]карбазола (ВТИ) в качестве ДМ нефуллереновых ОСБ, позволившее получить рекордные на текущий момент времени значения КПД подобных устройств до 6.70%.

Приведенные в конце диссертации выводы вполне обоснованы. Автореферат и опубликованные работы (6 статей в высокорейтинговых зарубежных журналах и 10 тезисов докладов на ведущих международных научных конференциях) в достаточной степени отражают содержание диссертации. Таким образом, автором успешно решены поставленные в диссертационной работе задачи. Результаты, представленные в работе Балакирева Д.О., могут быть полезны как химикам и материаловедам из различных академических исследовательских организаций, так и специалистам узкого профиля, работающим в солнечной энергетике.

Диссертация изложена грамотно и аккуратно оформлена, единичные опечатки, встречающиеся в тексте, не снижают общего положительного впечатления от работы. Среди влияющих на восприятие материала опечаток стоит отметить:

- «олигиофеновые» на стр. 119 – имелось ввиду «олиготиофеновые»?

В литературном обзоре автор приводит основные сведения об истории создания ОСБ, их принципе работы и основных параметрах, используемых для их характеристики. Далее следует анализ основной классификации ОСБ, детальное описание архитектуры ОСБ с объемным гетеропереходом и примеры используемых акцепторных материалов (АМ) как фуллеренового, так и нефуллеренового строения. При рассмотрении донорных материалов (ДМ) для ОСБ диссертант прибегает к почти хрестоматийному изложению, начиная с истоков донорно-акцепторных соединений. Наиболее широко используемые для них методы синтеза, на мой взгляд, также даны излишне подробно, причем стилистика описания близка к учебникам для ВУЗов. Ключевой подраздел литературного обзора освещает использование конкретных АМ и ДМ различных типов в реальных устройствах, построено повествование от простых примеров к более сложным, а подробный анализ влияния строения компонентов ОСБ на основные характеристики позволяет получить полную картину состояния современной науки в данной области. Балакирев Д.О. завершает данную главу постановкой задач диссертационной работы, логично вытекающими из литературного обзора и подчеркивающими практическую значимость и актуальность его исследований.

В экспериментальной части изложены методики синтеза и физико-химические характеристики полученных соединений. Приведенные экспериментальные данные в целом надежны и не вызывают сомнений. Особо стоит отметить экспериментальное мастерство автора, выражающееся в близких к количественным выходах при проведении разноплановых реакций в масштабе нескольких десятков граммов. Тем не менее, из данной главы остается непонятным, какие соединения были получены автором впервые, а какие – по воспроизведенным литературным методикам. Для описанных веществ следовало дать ссылку на работу с методом их синтеза или, как минимум, с их спектральными свойствами. Для дополнительной идентификации известных структур стоило привести температуры плавления или кипения (особенно для веществ, очищенных методом вакуумной дистилляции). Температуры плавления пропущены также и для ряда конечных структур. Спектральное описание некоторых веществ недостаточно полное. Например, при описании соединений **35a**, **35b** и **36a** пропущены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , для **33a**, **33d**, **34d**, **36b**, **36d**, **ВТD-2Т-DCV**, **ВТD-3Т-DCV**, **ВТI-2Т-DCV** – спектры ЯМР ^{13}C , для **11a**, **33c**, **34c**, **35c**, **36c** вообще не приведены спектральные данные.

В третьей главе автор последовательно решает поставленные ранее задачи с соблюдением логики исследования. От описания схем синтеза целевых структур диссертант переходит к сравнительному анализу полученных им трех серий веществ. Отдельного внимания заслуживают методы, используемые автором для изучения свойств

- «нефункциональный дибромид бензодитиофена» на стр. 124 – имелось ввиду «нефункциональный бензодитиофен»?

- «1-этилгексилбромид» на стр. 124 – имелось ввиду «2-этилгексилбромид»?

- вместо CNA-группы в названии второй серии соединений, вероятно, должно быть DCV?

- следовало использовать первые заглавные буквы в названиях соединений, если они стоят в начале предложения, даже если перед буквами есть цифры (касается всех веществ, приведенных в Экспериментальной части).

- следовало дать расшифровку сокращения «RMS» в списке сокращений.

- для терминов, касающихся конструирования и характеристики ОСБ, следовало дать английский аналог при первом упоминании (например, метод вращающейся подложки).

В качестве вопросов хочется отметить следующее:

1). На рисунке 1.26 (стр. 67) представлена вариация структурных фрагментов, использованных в синтезированных соединениях. При этом автором был осуществлен синтез не всего возможного статистического набора веществ (который оказался бы непосильно большим). Тем не менее, не везде объясняется, почему были использованы выбранные комбинации заместителей.

2). Почему для повышения растворимости в серии с VDT ЭД центральным фрагментом не использовались алкилзамещенные тиофены в качестве π -мостика?

3). При получении целевых структур автор применял адаптированные литературные методики. Наблюдались ли какие-либо неожиданные закономерности или нестандартные синтетические результаты?

4). Самим ли автором было получено соединение **TPA-2T-DCV** и все его свойства, приведенные в разделе 3.2.3?

5). Почему в спектрах поглощения растворов соединений на основе VT1 и соединения **TPA-2T-DCV** наблюдаются два коротковолновых максимума (рисунок 3.30, стр. 170)?

6). Как определялись оптимальные массовые соотношения ДМ:АМ активного слоя для устройств на основе полученных соединений? Почему для одних структур эти соотношения составили 1:1, а для других – 1:2? Если проводили оптимизационные эксперименты, то следовало привести их данные.

7). Для определения необходимости температурного отжига активного слоя проводили дополнительные эксперименты? Если да, то следовало привести эти данные.

8). Теоретически, в спектре ЯМР ^1H соединения **30a** не должно быть синглетных сигналов, интегрирующихся как один протон. К каким протонам тогда можно отнести приведенные автором сигналы при 2.35 м.д. (с, 1H) и 5.57 м.д. (с, 1H)?

Высказанные вопросы и замечания не имеют принципиального характера и ни в коей мере не умаляют высокую научную оценку диссертационной работы Балакирева Д.О.

Диссертационная работа Балакирева Дмитрия Олеговича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор – Балакирев Дмитрий Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения; химические науки».

Старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН),
к.х.н. (специальность 02.00.03 – «Органическая химия»)
Князева Екатерина Александровна

03.06.2022

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
+7(499)137-29-44, katerina_knyazev@ioc.ac.ru

Подпись Князевой Е.А. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



Коршевец И.К.