

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «23» июня 2022 г. № 8

О присуждении Балакиреву Дмитрию Олеговичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 7 апреля 2022 года, протокол № 2, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Балакирев Дмитрий Олегович 1993 г.р., в 2016 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет» (398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, д.30). С 2016 г по 2020 г проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2017-2019 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук, Лупоносов Юрий Николаевич, ведущий научный сотрудник Лаборатории функциональных

материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Официальные оппоненты:

Куклин Сергей Александрович, доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физической химии полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва;

Князева Екатерина Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 ФГБУН «Института органической химии Н.Д. Зелинского РАН», г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) в своем положительном отзыве, составленном заведующим Отдела кинетики и катализа ИПХФ РАН, главным научным сотрудником, профессором, доктором химических наук Шестаковым Александром Федоровичем, и утвержденном заместителем директора ФГБУН «ИПХФ РАН», доктором химических наук, профессором Бадамшиной Эльмирой Рашатовной, отмечает, что диссертационная работа Балакирева Д.О. направлена на получение и исследование новых низкомолекулярных фотоактивных материалов в комбинации с современными нефуллереновыми акцепторами, потому соответствует в полной мере передовым тенденциям развития органической фотовольтаики. Выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой полученных материалов, их физико-химическими свойствами, а также параметрами их работы в ОСБ, несомненно являются актуальными задачами на стыке нескольких научных областей: органического материаловедения, химии высокомолекулярных соединений и солнечной энергетики.

Реализованный систематический подход к синтезу нескольких рядов гомологичных соединений позволил автору установить несколько важных корреляций между особенностями молекулярного строения полученных

материалов, их электронными и физико—химическими свойствами, а также параметрами их работы в органических солнечных батареях. С этой точки зрения представленная диссертационная работа отличается принципиальной научной новизной, так как в литературе практически отсутствуют надежные корреляции типа «структура-свойства» для материалов нефуллереновых органических солнечных батарей. В то же время, установленные в работе взаимосвязи позволяют направленным образом создавать новые материалы для высокоэффективных органических солнечных батарей.

Результаты работы были апробированы на десяти международных и российских конференциях. По теме диссертации автором работы опубликовано шесть статей в рецензируемых научных журналах мирового уровня. Содержание публикаций в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы. Выводы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

1. Обычно в эффективно работающих органических солнечных элементах дырочные и электронные подвижности в активном слое должны быть строго сбалансированы. В рецензируемой работе наилучшие показатели были получены для систем, в которых подвижности разноименных носителей зарядов порой различаются в 5-6 раз. Напротив, системы с близкими подвижностями часто демонстрируют худшие характеристики. Автору следует объяснить почему поведение устройств на основе изученных материалов может отличаться от такового для классических органических солнечных элементов. Кроме того, не ясно почему для ряда систем электронные подвижности не приводятся.
2. Представленные на рисунке 3.25 спектры фотолюминесценции вызывают ряд вопросов. В чем может быть причина изменения формы полосы люминесценции донорного материала после прибавления акцептора? Этот аспект было бы хорошо раскрыть в тексте диссертации. Если тушение люминесценции для этой системы не наблюдается (что говорит о том, что фотоиндуцированное разделение зарядов не протекает), то каким образом она обеспечивает сравнительно высокую эффективность работы солнечных

элементов?

3. Известно, что эффективность работы органических солнечных элементов определяется в значительной степени морфологией фотоактивного слоя. Кроме того, существенную роль может играть ориентация молекул относительно подложки (edge-on, face-on). В этой связи, можно порекомендовать автору более широко использовать микроскопию высокого разрешения и рентгеновские методы (например, GIWAXS) для визуализации распределения донорного и акцепторного компонентов в композитных пленках.

Представленная работа Балакирева Дмитрия Олеговича "Синтез сопряженных донорно-акцепторных тиофенсодержащих олигомеров линейного и звездообразного строения для нефуллереновых органических солнечных батарей", по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а ее автор Д.О. Балакирев заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения, химические науки».

На автореферат поступило 3 отзыва:

1. Отзыв к.х.н. доцента кафедры Химии и химической технологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» Костюченко Анастасии Сергеевны положительный, замечаний не содержит.
2. Отзыв к.х.н. заведующего лаборатории органической электроники ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения российской академии наук» Казанцева Максима Сергеевича положительный, содержит одно замечание: в работе отсутствует обсуждение кристаллической упаковки полученных соединений или на примере родственных соединений (в случае затруднений с рентгеноструктурным анализом) что, возможно, помогло бы в понимании фазового состава и работоспособности полученных

органических солнечных элементов.

3. Отзыв к.х.н., научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Саликова Рината Фаритовича положительный. Содержит следующие замечания:

- Среди положений, выносимых на защиту (с. 5), автор указывает снижение энергии НСМО при увеличении спейсера для звездообразных олигомеров. Более того, на с. 24 автор пишет, что переход от битиофеновых к тертиофеновым аналогам «приводит к существенному понижению энергии уровня НСМО». В то же время данные рисунка 21 говорят о том, что речь идет о понижении на 0.02 и 0.05 эВ, что вполне сопоставимо с изменением энергии НСМО при увеличении цепи сопряжения в линейных олигомерах (0.01–0.03 эВ). В то же время энергия ВЗМО в линейных олигомерах меняется гораздо более ощутимо (на 0.15–0.18 эВ). В связи с этим непонятно, где граница существенных и несущественных изменений энергии, и это следует прояснить.
- Нумерация соединений в автореферате осуществлялась сквозь схемы, в результате чего первым в тексте упоминается соединение 6b, а соединение 1 впервые упоминается лишь на следующей после рисунка странице. Также на с. 10 произошел сбой в нумерации и соединения 31 и 32 на схеме соответствуют соединениям 33 и 34 в тексте. Имеется некоторое количество лишних запятых (особенно часто перед словом «соответственно»), пропущенных слов и букв («в условия(х) Кумады» – с. 8, «оли(го)тиофеновых» – с. 6, «термической (стабильностью) как на воздухе» – с. 12, «значениях (энергий) ВЗМО» – с. 21), а также фраз с «английским» порядком слов («ЯМР спектроскопия» – с. 11, «ВЗМО уровней» – с. 16, «BDT-2T-CNA олигомера» – с. 19)

По материалам диссертации Д.О. Балакирева опубликовано 6 печатных работ в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, в которых достаточно полно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Результаты работы были представлены на 10 международных и

российских научных конференциях и опубликованы в виде тезисов докладов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Balakirev, D.O. p-Fluorophenyldicyanovinyl as electron-withdrawing group for highly soluble and thermally stable donor-acceptor small molecules / D.O. Balakirev, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, S.A. Pisarev, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // *Journal of Photonics for Energy*. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 044002. IF = 1.836.
2. Guo, J. End group tuning in small molecule donors for non-fullerene organic solar cells / J. Guo, **D.O. Balakirev**, C. Gu, S.M. Peregudova, S.A. Ponomarenko, Z. Liu, Yu.N. Luponosov, J. Min, A. Lei // *Dyes and Pigments*. – 2020. – Т. 175. – С. 108078. IF = 4.889.
3. **Balakirev, D.O.** Star-shaped benzotriindole-based donor-acceptor molecules: Synthesis, properties and application in bulk heterojunction and single-material organic solar cells / D.O. Balakirev, Yu.N. Luponosov, A.L. Mannanov, P.S. Savchenko, Y. Minenkov, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko // *Dyes and Pigments*. – 2020. – Т. 181. – С. 108523. IF = 4.889.
4. Skhunov, M. Pixelated full-colour small molecule semiconductor devices towards artificial retinas / M. Skhunov, A.N. Solodukhin, P. Giannakou, L. Askew, Yu.N. Luponosov, **D.O. Balakirev**, N.K. Kalinichenko, I.P. Marko, S.J. Sweeney, S.A. Ponomarenko // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Т. 9. – №. 18. – С. 5858-5867. IF = 7.393. Cover.
5. Kalinichenko, N.K. Effects of electron-withdrawing group and π -conjugation length in donor-acceptor oligothiophenes on their properties and performance in non-fullerene organic solar cells / N.K. Kalinichenko, **D.O. Balakirev**, P.S. Savchenko, A.L. Mannanov, S.M. Peregudova, D.Yu. Paraschuk, S.A. Ponomarenko, Yu.N. Luponosov // *Dyes and Pigments*. – 2021. – Т. 194. – С. 109592. IF = 4.889.
6. Latypova, A.F. Design Principles for Organic Small Molecule Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells: Film Morphology Matters / A.F. Latypova, N.A. Emelianov, **D.O. Balakirev**, P.K. Sukhorukova, N.K. Kalinichenko, P.M. Kuznetsov, Yu.N. Luponosov, S.M. Aldoshin, S.A. Ponomarenko, P.A. Troshin,

L.A. Frolova //ACS Applied Energy Materials. – 2022; DOI: 10.1021/acsaem.1c03119. IF = 6.024.

Диссертационная работа является развитием исследований по синтезу и изучению свойств донорно-акцепторных олигомеров, выполняемых в лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств сопряженных олигомеров и полимеров, а также применения их в качестве функциональных материалов для органической электроники.

Диссертационная работа Балакирева Д.О. направлена на разработку и получение новых органических полупроводниковых материалов для области органической фотовольтаики, а именно, органических солнечных батарей нового поколения. **Актуальность** темы обусловлена необходимостью поиска новых органических донорных материалов (полупроводников p-типа), которые по оптическим и электрохимическим свойствам были бы комплементарны перспективным нефуллереновым акцепторам (полупроводникам n-типа), используемым в органической фотовольтаике в настоящее время.

Цель диссертационной работы Балакирева Д.О. заключалась в разработке ряда новых донорных материалов для органических нефуллереновых солнечных батарей на основе сопряженных тиофенсодержащих олигомеров и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также в изучении и сравнении выходных параметров фотовольтаических элементов на их основе.

Научная новизна полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов заключается в разработке универсальной схемы синтеза, с использованием которой автором был получен ряд новых донорно-акцепторных α -квинке- и α -септитиофенов линейного строения, а также их линейные или звездообразные аналоги на основе центральных электронодонорных фрагментов: бензо[1,2-b:4,5-b']дитиофена или дигидро-5H-дииндоло[3,2-a:3',2'-c]карбазола, сопряженных с концевыми алкилцианоацетатными или

алкилдициановинильными концевыми электроноакцепторными группами через би- или тертиофеновый π -спейсерный фрагмент. В рамках выполнения работы были установлены особенности влияния химического строения полученных олигомеров, а именно: природы центрального электронодонорного фрагмента, типа использованных концевых электроноакцепторных групп и длины π -сопряженного олигодиофенового спейсерного фрагмента на комплекс их физико-химических свойств, а также на эффективность и выходные параметры прототипов нефуллереновых батарей на их основе. Впервые было продемонстрировано успешное использование звездообразных донорно-акцепторных олигомеров в качестве донорного материала для нефуллереновых органических солнечных батарей.

В свою очередь, **практическая значимость работы** заключается в возможности применения выявленных закономерностей “структура–свойство” при разработке молекулярного дизайна и синтеза подобных соединений с заранее прогнозируемыми свойствами. В работе продемонстрирована возможность использования разработанных олигомеров в качестве донорного компонента фотоактивного слоя нефуллереновых органических солнечных батарей с объемным гетеропереходом в смеси с акцепторным материалом последнего поколения – IDIC. При этом было установлено, что по выходным характеристикам прототипы фотоэлементов на основе разработанных олигомеров с алкилцианоацетатными электроноакцепторными группами существенно превосходят устройства на основе аналогичных олигомеров с алкилдициановинильными группами, что важно для дальнейших успешных прикладных разработок как в области органической фотовольтаики, так и в смежных с ней областях органической оптоэлектроники и фотоники.

Достоверность полученных экспериментальных результатов обеспечивается использованием обширного комплекса современных физико-химических методов исследования. Состав и строение всех полученных в работе соединений были однозначно установлены с помощью масс-спектрометрии, электронной спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазоне, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , в отдельных случаях также с привлечением рентгеновской дифракции. Обоснованность научных

положений и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается систематизацией проведенных превращений и сопоставлением их с имеющимися литературными данными.


Личный вклад соискателя. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена вся синтетическая часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, промежуточных и конечных соединений, а также выявлено влияние химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства и эффективность нефуллереновых ОСБ на их основе.

Во время защиты диссертации соискатель ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с высказанными ему критическими замечаниями.


Диссертационный совет считает, что диссертация Балакирева Д.О. соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней для присуждения степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 23 июня 2022 г., принято решение присудить Балакиреву Дмитрию Олеговичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 14, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01)
Д.х.н., чл.-корр. РАН


Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.


Борщев Олег Валентинович

23.06.2022 г.