

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Борщева Олега Валентиновича «Разветвленные олигоариленилсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.7 – «высокомолекулярные соединения, химические науки»

Работа Борщева О.В. посвящена созданию оптических материалов с заданными свойствами на основе выявления закономерностей структура-свойства применительно к кремнийорганическим олигомерам, совмещающих в структуре различные хромофоры, которые одновременно являются и люминофорами, способными быть как донорами, так и акцепторами энергии. В результате в этих материалах возникает эффективный внутримолекулярный перенос энергии (ВМПЭ), благодаря чему они способны после поглощения кванта света и процесса ВМПЭ излучить квант с существенно большей длиной волны. Большой (псевдо)Стоксов сдвиг позволяет использовать кремнийорганические олигомеры в качестве сместителей спектра, а благодаря эффективному ВМПЭ от внешних люминофоров-доноров к центральному люминофору-акцептору такие олигомеры названы в работе "кремнийорганическими молекулярными антеннами" (КМА). Сместители спектра с заданными спектрально-люминесцентными свойствами находят применение во многих областях науки и техники. в частности, в оптоэлектронике, что определяет актуальность темы исследования и важность разработки новых КМА

В работе разработаны методы синтеза и получено более сотни новых соединений - КМА, их моделей и полупродуктов, содержащих люминофорные фрагменты олиготиофенов, олигофениленов, фенилентиофенов, фениленвиниленов, ариленбутадиенов, ариленбензотиадиазолов. Вследствие отсутствия существенного взаимодействия между хромофорами-люминофорами в основном состоянии, спектры поглощения синтезированных КМА представляют собой сумму спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов и в коротковолновой части определяются, в основном, поглощением донорных фрагментов. В возбужденном состоянии КМА происходит эффективный ВМПЭ, поэтому спектры излучения КМА соответствуют, в основном, излучению акцепторных фрагментов. Такое разделение между поглощающими и излучающими фрагментами позволило автору отдельно настраивать спектры поглощения и излучения КМА: изменение донорных фрагментов при постоянном акцепторе энергии изменяло спектр поглощения при неизменном спектре излучения, а изменение акцепторного фрагмента при постоянных донорах энергии изменяло спектр излучения при, практически, неизменном спектре поглощения.

Диссертационная работа Борщева О.В. написана по классической схеме, изложена на 338 страницах и начинается со списка сокращений и условных обозначений, далее идет введение, литературный обзор (Глава 1), обсуждение результатов (Глава 2), экспериментальная часть (Глава 3), после которой даны рекомендации по использованию полученных результатов, обсуждены перспективы дальнейшей разработки темы. В конце работы даны выводы, приведен список цитируемой литературы из 333 наименований, выражены благодарности и дан список основных публикаций автора, включающий 67 статей и патентов.

Во введении показана актуальность выбранной тематики и объектов исследования, фундаментальные и прикладные аспекты работы, степень разработанности темы, новизна, сформулированы цели, задачи работы и положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, обозначен личный вклад автора, отмечены достоверность и перечислены конференции и симпозиумы, на которых работа прошла апробацию. Указано, что основное содержание диссертационной работы изложено в 48 научных статьях в российских и международных журналах, в 11 российских патентах и 16 патентах иностранных государств (в конце диссертации приведен сокращенный список из 19 патентов).

В литературном обзоре (Глава 1) дан анализ литературы по теме исследования, рассмотрены механизмы смещения длины волны света, основное внимание уделено индуктивно резонансному переносу энергии по Фёрстеру (FRET), приведены структуры и обсуждены свойства известных бифлуорофоров и трифлуорофоров с разным соотношением донорных и акцепторных фрагментов. В заключении по литературному обзору автор отмечает, что синтезируя молекулярные системы, содержащие несколько различных люминофоров, между которыми возможен эффективный ВМПЭ, можно тонко настраивать оптические свойства систем с целью применения их в качестве сместителей спектра света с заданными свойствами, что и было экспериментально сделано Борщевым О.В. в своей работе.

Глава 2 является основной в диссертации, посвящена обсуждению результатов работы, содержит 10 разделов и заключение. В первых пяти разделах последовательно рассмотрены новые КМА и модельные соединения на основе олиготиофенфениленов (раздел 2.1), олигофениленвиниленов (2.2), ариленбутadiens (2.3), производных бензола и оксазола (2.4), производных тиофена, оксазола, бензола и бензотиадиазола (2.5). Эти разделы построены по общей схеме: сначала разрабатываются разные подходы к синтезу соединений, как правило, с использованием реакций Сузуки, Кумады или Хека, затем оптимизируются условия синтеза, после получения соединений доказываются их структура с применением комплекса современных физико-химических методов анализа. Далее исследуются спектрально-люминесцентные свойства модельных люминофоров и КМА в разбавленных растворах,

поликристаллических пленках, полимерных матрицах, определяются максимумы полос в спектрах поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции, квантовые выходы люминесценции, оценивается эффективность (квантовый выход) FRET. Важным этапом с точки зрения возможного практического применения КМА является исследование термических свойств, определение температур стеклования и/или плавления, термо- и термоокислительной стабильности, которые определялись по температуре 5% потери массы в атмосфере азота или воздуха.

Наличие неизбежных примесей, получающихся при синтезе, может существенно влиять на оптические свойства материала. Борщевым О.В. разработана люминесцентная методика, позволяющая определять содержание примеси побочного продукта в основном олигомере в концентрациях до 0,001%, при условии, что побочный продукт имеет более длинноволновый спектр излучения по сравнению с олигомером.

Для олигофенилоксазолов исследована фотохимическая стабильность, подверженность их фотоокислительной деградации. Исходя из природы изменения спектров поглощения сделан вывод, что при фотодеградации происходит фрагментация олигомера на менее сопряженные фрагменты. Для КМА на основе олигофенилоксазолов также измерено время жизни возбужденного состояния. Для олигомеров на основе бензола, оксазола и бензотиадиазола определены квантовые выходы фотодеструкции, показано, что, по сравнению со стандартным РОРОР, олигомеры имеют более высокую фотостабильность. Показано также, что природа концевых заместителей существенно влияет на растворимость этих олигомеров в органических растворителях.

В разделе 2.6 исследованы способы введения реакционноспособных функциональных групп в структуру КМА. Такие группы необходимы, когда требуется химически связать молекулу олигомера, содержащего люминофорные фрагменты, с полимерной матрицей для хорошего распределения и закрепления в композите. Синтезированы КМА, содержащие на периферии винильные группы в качестве реакционноспособных. Благодаря хорошему сочетанию оптических свойств, термо- и термоокислительной стабильности, новые КМА могут быть использованы для получения термически стойких кремнийорганических композиций.

В разделе 2.7 проведены теоретические расчеты спектральных свойств новых КМА, на примере КМА31 детально рассмотрен механизм переноса энергии электронного возбуждения между хромофорными группами, проведено моделирование спектров поглощения и люминесценции КМА на основе прототипов хромофорных групп, исследована кинетика затухания флуоресценции КМА31 и прототипов, рассчитаны значения констант скоростей флуоресценции и синглет-триплетной конверсии. С применением теории Фёрстера

рассчитаны интегралы перекрывания, радиусы Фёрстера и константы скорости FRET как для процесса переноса энергии от донора к акцептору, так и для процесса миграции энергии между донорами. Борщевым О.В. предложена детальная кинетическая схема, описывающая процесс миграции энергии в КМА, расчет по которой дал хорошую сходимость с экспериментом.

Квантовохимические расчеты методом TD DFT показали, что граничные молекулярные орбитали (НОМО и LUMO), практически, полностью локализованы на центральном оксазол-содержащем акцепторном фрагменте, что соответствует экспериментальным данным, поскольку именно этот фрагмент определяет положение длинноволновой полосы поглощения и полосы флуоресценции КМА31, которые обусловлены переходами электрона между НОМО и LUMO.

В заключительных трех разделах главы 3 проведено обобщение полученных результатов, на основе сравнения свойств широкого ряда новых КМА из разных серий рассмотрено влияние природы и числа донорных (раздел 2.8) и акцепторных (раздел 2.9) фрагментов на свойства КМА, а также рассмотрены возможные области применения новых люминесцентных материалов (раздел 2.10). Показана возможность увеличения количества донорных фрагментов в КМА, для чего синтезирован монодендрон, содержащий шесть хромофоров, на основе которого синтезирована КМА54 с двенадцатью донорными фрагментами. Для новой КМА выполнен весь комплекс исследования оптических и термических свойств.

На примере широкого ряда новых КМА, имеющих разные донорные фрагменты, но одинаковые акцепторные группы, было показано, что, подбирая донорные фрагменты, можно, без изменения люминесцентных свойств, настраивать спектр поглощения в широком диапазоне, путем увеличения числа доноров - внешних хромофоров - повышать коэффициент экстинкции в заданной области, а изменяя природу донорных фрагментов и сольбилизирующих групп регулировать фазовое поведение материалов на основе КМА.

Большой набор синтезированных КМА различного строения позволил автору также выделить ряды молекул, наоборот, имеющих одинаковые донорные фрагменты, но различные акцепторные группы. На основании сравнения свойств таких КМА показано, что, меняя структуру акцепторного фрагмента, можно настраивать длину волны излучения, сохраняя поглощающую способность КМА.

В качестве возможного применения КМА экспериментально проверены эффективные сместители спектра для различных детекторов в физике высоких энергий (пластмассовые сцинтилляторы), новые источники искусственного света (исправление спектра излучения существующих светодиодных светильников, изготовление новых органических

светоизлучающих диодов), органические солнечные батареи (спектрсмещающие слои), люминесцентные кремнийорганические композиции (сшивающие люминесцентные агенты на основе КМА).

В заключении к Главе 3 отмечено, что выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным ВМПЭ, позволило создать новые перспективные материалы для органической фотоники и оптоэлектроники. Уникальное строение разработанных КМА дает возможность настраивать их оптические свойства – максимумы полос в спектрах поглощения и люминесценции, а также фазовое поведение в широком диапазоне.

В экспериментальной части (Глава 3) перечислены использованные инструментальные методы исследования, приведены методики синтеза и характеристики полученных соединений.

Далее Борщев О.В. дает рекомендации по использованию полученных результатов, а в качестве перспектив дальнейшей разработки темы отмечает синтез и исследование свойств новых КМА с использованием разработанных подходов, возможную замену атома кремния в КМА на другие разрывающие сопряжение блоки, модификацию синтезированных КМА различными реакционноспособными группами на периферии.

Завершают диссертацию выводы, которые представляются вполне обоснованными.

По диссертации Борщева О.В. возникли следующие замечания и вопросы:

- 1) С. 58: Неясно, почему загрязнение целевого продукта побочными продуктами (например, при выращивании кристаллов из р-4Ph допирующим агентом является побочно образующийся р-6Ph) названо "самодопированием". "Само-" – это самим собой, а не чем-то другим.
- 2) С. 82: В таб. 4 приведены данные по эффективности внутримолекулярного переноса энергии в КМА на основе олиготиофенфениленов. Ранее в литобзоре автор отмечал, что эти величины "исключительно трудно измерить". Было бы уместно дать хотя бы один пример (рисунок) процедуры расчета ЭПЭ для какого-нибудь образца КМА, где наблюдалась полоса излучения и донора (потушенная) и акцептора (сенсibilизированная).
- 3) С. 90: "спектр поглощения TMS-PVPVP-TMS имеет одну полосу поглощения", "для соединения TMS-PVAVP-TMS, содержащего антраценовый фрагмент, в спектре поглощения выделяются две полосы".

- На рис. 48 видно, что в спектре поглощения TMS-PVPVP-TMS наблюдаются две полосы, а в спектре TMS-PVAVP-TMS – три полосы. Эти "неучтённые" полосы менее интенсивные, чем основные, но они есть.
- 4) С. 91 "представлены на Рисунок 48г,д." – должно быть 48д,е.
 - 5) С. 104: "Полуширина спектра флуоресценции КМА19 и КМА18 в блоке примерно 100000 см^{-1} (~100 нм), а в ТГФ 50000 см^{-1} (~200 нм) (Рисунок 56)."
– Вероятно, здесь какая-то ошибка в значениях полуширин в см^{-1} .
 - 6) С. 119: "представлены ниже (Таблица 36)" – вероятно, это Таблица 16.
 - 7) С. 123: "Квантовый выход люминесценции при возбуждении донорного и акцепторного фрагментов составил 85% и 95%, соответственно. Таким образом ЕТЕ составила 89%."
– Неясно, как получена цифра 89% и каким образом она связана с 85% и 95%.
 - 8) С. 125: "Оказалось, что для всех КМА при возбуждении только донорных фрагментов время жизни возбужденного состояния меньше, чем при возбуждении центрального акцептора. Все эти значения существенно меньше чем для РОРОР (1,19 нс)".
– Только донорный фрагмент возбудить невозможно. По-видимому, автор переоценивает точность изменения времени жизни, 1,04 и 1,08 нс (таб.18) – это одно и то же время.
 - 9) С. 126: КМА33 отсутствует в таб. 18.
 - 10) С. 126: "Поскольку спектры поглощения и возбуждения остаются идентичными, то можно сделать вывод, что даже при увеличении количества хромофорных фрагментов при атоме кремния, между ними не наблюдается образования эксимеров и эксиплексов."
– Эксимеры характеризуются как раз тем, что спектры поглощения и возбуждения не меняются, но при этом спектры излучения сдвигаются в длинноволновую область (и теряют колебательную структуру).
 - 11) С. 166: примечание к таб. 36: "квантовый выход 371 нм, время жизни 369 нм"
– неудачное выражение, аналогичное замечание к следующей строчке.
 - 12) С. 169: По формуле Фёрстера рассчитывается константа скорости $k_{D^* \rightarrow A}$ (акцептор невозбужден). Эта ошибка встречается и дальше по тексту. Номер формулы (1) уже использован ранее.
 - 13) С. 173: "приведены в таблицах 1, 2 и 3" – в этих таблицах совсем другое.
 - 14) С. 207: "В спектрах ^1H и ^{13}C в качестве внутреннего стандарта использованы остаточные сигналы CDCl_3 ($\delta = 7.25$ м.д. в спектрах ^1H)"
– это сигнал CHCl_3 .

Следует отметить, что указанные замечания не затрагивают основные положения диссертации, высокий уровень проведенных экспериментальных и теоретических

исследований, не влияют на обоснованность сделанных выводов. Можно констатировать, что по совокупности предложенных научных идей, разработанных методов и подходов, полученных результатов диссертация Борщева О.В. открывает новое научное направление "Разветвленные олигоариленилсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии", имеющее как глубокую фундаментальную основу, так и возможность практического применения в органической фотонике и электронике.

Автореферат диссертации полностью отражает все основные результаты.

Таким образом, представленная работа Борщева Олега Валентиновича "Разветвленные олигоариленилсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии", 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 О.В. Борщев заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики РАН

142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1

Заведующий лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии,

доктор химических наук  /Будыка Михаил Федорович/

E-mail: budyka@icp.ac.ru

Тел.+7-496-522 1265

04.10.21

Подпись сотрудника ИПХФ РАН М.Ф. Будыки заверяю:

Ученый секретарь ИПХФ РАН

доктор химических наук  Ловха Борис Львович

