

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертационной работе Борщева Олега Валентиновича

“Разветвленные олигоариленсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии”, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7– высокомолекулярные соединения

Диссертация О.В. Борщева “Разветвленные олигоариленсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии” изложена на 339 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, десяти глав с обсуждением результатов, экспериментальной части, выводов, приложений и списка использованной литературы. Работа, включает 41 таблицу, 96 рисунков. Список литературы включает 333 источника.

К работе приложен автореферат, который полностью отражает основные результаты диссертации.

В диссертации разработаны подходы к созданию новых эффективных органических смесителей оптического спектра с заданными свойствами. Необходимо подчеркнуть, что преобразование характеристик светового излучения, в частности, изменение длины волны, является исключительно важной задачей при создании различных оптоэлектронных приборов, находящих широкое применение при проведении физических и структурно-химических исследований. Как правило, основным средством для осуществления этого является фотолюминисценция отдельных молекул. Эффективность смещения спектра при этом определяется такими свойствами люминофора как, большой молярный коэффициент поглощения, значительный Стоксовский сдвиг и высокий квантовый выход фотолюминесценции. Улучшить эти свойства органических люминофоров можно за счет объединения нескольких различных хромофоров в одной структуре так, чтобы между ними происходил эффективный перенос энергии электронного возбуждения. При этом эффективность переноса энергии в таких системах, в дальнейшем называемых «молекулярными антеннами» (МА), значительным образом будет зависеть от природы линкера, связывающего донорные и акцепторные фрагменты люминофора. Представленная работа посвящена синтезу и исследованию такого рода соединений, в которых связующими звеньями между

этими фрагментами являются атомы кремния.

Актуальность темы диссертации

Развитие современных технологий требует создания новых полимерных материалов, которые обладали бы заданным комплексом специфических и эксплуатационных свойств. При этом, как известно, возможности получения новых полимеров ограничиваются ассортиментом и доступностью известных промышленных мономеров. В этом плане поиск и исследование новых соединений, перспективных при синтезе макромолекулярных систем с улучшенными характеристиками представляет большой интерес.

Для создания материалов, обладающих высокими характеристиками и улучшенной стабильностью требуются новые подходы, учитывающие общие закономерности взаимосвязи условий получения и химического строения полимерной матрицы со свойствами конечного материала. Ранее этим важным вопросам не уделялось достаточного внимания. В плане решения проблемы целенаправленного дизайна новых кремнийорганических материалов, обладающих практически значимыми фотофизическими свойствами, получение ответов на эти вопросы открывает новые широкие перспективы.

Таким образом, диссертация О.В. Борщева, посвященная поиску новых эффективных органических смесителей оптического спектра с заданными свойствами, связана с **актуальной прикладной проблемой**, решение которой позволит изготавливать новые оптические материалы с уникальными характеристиками.

Научная новизна и достоверность результатов диссертации

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, ранее никем не изученными. Научная новизна работы состоит в том, что автором разработаны и изучены синтетические подходы к получению широкого ряда новых разветвлённых олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и природой арильных или гетероарильных групп. О.В. Борщевым подобраны оптимальные химические реакции для получения кремнийорганических молекулярных антенн (КМА) в зависимости от химического строения донорных и

акцепторных фрагментов. Разработаны методики очистки сопряженных олигомеров и КМА, позволяющие снизить концентрацию побочных продуктов, существенно влияющих на оптические свойства материалов. Полученные в ходе выполнения работы результаты позволяют настраивать оптические свойства КМА в широких диапазонах. Доказана универсальность подхода создания кремнийорганических молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии за счет соединения различных хромофоров через атом кремния на примере широкого ряда молекул различного строения. Разработан новый подход к получению люминесцентных кремнийорганических композиций за счет введения КМА, содержащих реакционноспособные группы на периферии, в кремнийорганические полимеры и олигомеры. Впервые предложена платформа для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами, обеспечивающая большую вариативность основных характеристик люминофоров и изделий на их основе.

Достоверность результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью характеристик базовых соединений, олигомеров и полимеров, полученных независимыми физико-химическими методами исследований, а также апробацией результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

К основным результатам, полученным в диссертационной работе, следует отнести разработку общей стратегии молекулярного дизайна и синтеза новых разветвленных олигоариленилсиланов определенного химического строения с внутримолекулярным переносом энергии между донорными (с большей шириной оптической щели) и акцепторными (с меньшей шириной оптической щели) фрагментами, разделенных атомами кремния, которая открывает широкие возможности по созданию на их основе высокоэффективных люминесцентных материалов с заданными оптическими и термическими свойствами. О.В. Борщевым предложены синтетические подходы к получению новых (КМА) – разветвленных олигоариленилсиланов, состоящие из хромофорных фрагментов различного химического строения на основе олиготиофенов, олигофениленов, фенилтиофенов, фениленвениленов, ариленбутадиенов и

арилбензотиадиазолов. В работе убедительно продемонстрировано, что спектры поглощения всех синтезированных КМА являются суперпозицией спектров поглощения донорных и акцепторных фрагментов. В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению акцепторного фрагмента. Исследование оптических свойств синтезированных КМА показало, что предложенное молекулярное строение позволяет настраивать максимум спектра поглощения, изменяя природу донорных фрагментов, без изменения спектрально-люминесцентных свойств, которые определяются химической природой акцепторного фрагмента. Экспериментально показано, что возможна настройка длины волны излучения молекулярных антенн путем выбора соответствующего центрального акцепторного фрагмента без изменения поглощающей способности КМА. Синтезированные О.В. Борщевым кремнийорганические молекулярные антенны успешно использованы в высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторах и сверхбыстрых сцинтилляционных волокнах, а также в качестве люминесцентных кремнийорганических и полимерных композиций. Предложено два направления по созданию биологически безопасных источников света с использованием разработанных материалов: 1) исправление спектра излучения коммерчески доступных светодиодных светильников с помощью удаленного люминофора; 2) использование КМА при изготовлении органических светоизлучающих диодов.

Цель и основные задачи работы

Основной целью работы являлось выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии и являющихся перспективными материалами для органической фотоники и электроники. Для достижения цели были решены следующие задачи:

1. Разработать синтетические подходы и получить широкий ряд новых разветвленных олигоариленсиланов, отличающихся друг от друга

степенью разветвления и химической природой арильных или гетероарильных групп. При этом в качестве объектов сравнения необходимо также синтезировать линейные аналоги. Доказать чистоту и подтвердить химическую структуру полученных соединений, используя комплекс современных физико-химических методов.

2. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства полученных молекул. Определить коэффициент экстинкции, квантовый выход люминесценции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии и др. Выявить влияние природы хромофорных групп и архитектуры на оптические свойства КМА. Исследовать механизм внутримолекулярного переноса энергии в КМА.
3. Исследовать термо- и термоокислительную стабильность полученных соединений. Показать определяющие факторы, повышающие устойчивость новых материалов.
4. Изучить растворимость и фазовое поведение полученных соединений. Определить, как можно направленно управлять пленкообразующими свойствами КМА.
5. Исследовать возможные области применения новых материалов с уникальными оптическими свойствами.

Практическая значимость результатов исследования

Результаты исследования имеют большое практическое значение, которое заключается в перспективности использования разработанных методов синтеза для получения новых функциональных материалов с улучшенными термическими и люминесцентными свойствами.

В представленной диссертационной работе разработаны подходы для синтеза КМА, состоящих из хромофорных фрагментов различной химической природы и продемонстрировано, что путем направленного синтеза можно управлять оптическими свойствами новых разветвлённых олигоарилениланов. Выработанные методологические подходы создают теоретический базис для разработки новых люминесцентных молекул и спектросмещающих материалов на их основе. Предложенный в работе подход к модификации КМА

реакционноспособными группами по периферии позволяет вводить эффективные люминофоры в кремнийорганические матрицы и получать термостойкие люминесцентные композиции. Продемонстрирован подход к увеличению КПД работы органических солнечных батарей за счет добавления спектросмещающего слоя, содержащего КМА. С использованием синтезированных КМА созданы высокоэффективные детекторы радиационного излучения и элементарных частиц, обладающие характеристиками, превосходящими коммерчески доступные образцы.

Диссертационная работа была выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН)

Во **введении** к диссертации определена актуальность темы диссертации, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, обозначены основные научные положения, выносимые на защиту.

В **обзоре литературы** (1-ая глава) проведено рассмотрение данных по механизмам смещения длины волны света, включая каскадную люминесценцию, антистоксовую люминесценцию и фотолюминесценция органических люминофоров. Необходимо подчеркнуть, что литературный обзор достаточно подробен, содержит большое количество библиографических ссылок, и суммирует имеющиеся достижения в области создания молекулярных систем, содержащих несколько различных хромофоров и проявляющих индуктивно резонансный перенос энергии, как эффективных сместителей спектра света с заданными оптическими свойствами. В обзоре литературы автор подробно останавливается на индуктивно резонансном переносе энергии. Особое внимание уделено бифлуорофорам, содержащим донорные и акцепторные фрагменты в различных соотношениях.

Основные результаты, полученные автором, изложены в главе 2 диссертационной работы **“Обсуждение результатов”**, состоящей из связанных между собой подразделов 2.1.-2.10.. Необходимо отметить, что при выполнении диссертационной работы автору удалось получить ряд результатов, важных как для развития фундаментальных научных представлений о взаимосвязи химического строения полимеров с оптическими свойствами, так и ценных в практическом

отношении рекомендаций по оценке свойств характеристик полимеров. К числу основных достижений автора следует отнести разработку перспективных методов синтеза новые кремнийорганических «молекулярных антенн» и модельных соединений. Автором синтезированы и исследованы молекулярные антенны на основе олиготиофенфениленов, новые кремнийорганические «молекулярные антенны» и модельные соединения на основе олигофениленвиниленов, ариленбутADIенов. Большой интерес представляет синтез новых кремнийорганических «молекулярных антенн» и модельных соединений на основе производных бензола и оксазола, производных тиофена и бензотиадиазола. О. В. Борщевым синтезированы и изучены новые кремнийорганические «молекулярные антенны» с функциональными группами на периферии, проведены теоретические расчеты спектральных свойств новых кремнийорганических «молекулярных антенн» и исследовано влияние природы и числа донорных и акцепторных фрагментов на свойства кремнийорганических «молекулярных антенн». В заключительном разделе главы **“Обсуждение результатов”** автор подробно рассматривает важный вопрос применения новых люминесцентных материалов в качестве эффективных сместителей спектра в физике высоких энергий, новых источников искусственного света и органических солнечных батарей.

В результате проделанной работы О.В. Борщевым выявлены фундаментальные взаимосвязи между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоарилениланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии и являющихся перспективными материалами для органической фотоники и оптоэлектроники. Необходимо отметить, что используемые автором диссертации современные методы органической химии и современные подходы к исследованию структуры и свойств полимерных материалов обуславливают надежность полученных результатов и правомерность сделанных автором выводов.

В **“Экспериментальной части”** (Глава 3). Подробно представлены основные инструментальные методы исследования, приведены методики очистки основных реагентов и растворителей, методики синтеза модельных соединений, мономеров, олигомеров.

В целом работа выполнена на базе большого экспериментального материала, на высоком научном уровне. В представленной работе О.В. Борщев продемонстрировал способность к проведению серьезных научных исследований в области органического синтеза, полимерной химии, а также к анализу физико-химических зависимостей при интерпретации научных результатов. Совокупность результатов, полученных с помощью использованных в работе различных экспериментальных методов, позволила О.В. Борщеву сформировать вполне логичное и законченное, на данном этапе, исследование.

По диссертации О.В. Борщева следует сделать следующие замечания:

1. В ходе получения модельных соединений было отмечено образование побочных соединений с большей или меньшей длиной сопряжения, названное автором “молекулярным самодопированием”. По мнению автора причиной возникновения таких продуктов является наличие обмена в системе арилбороновая кислота – арилбромид, катализируемого производными палладия. Если это так, то автор явно недооценивает значение сделанного им наблюдения, поскольку сообщений о возможности такого обмена на данный момент в литературе не имеется. Тот факт, что примеси (учитывая их весьма незначительное количество), являются действительно олигофениленами в работе не доказан.
2. Автору следовало дать объяснение выбору полистирола в качестве полимерной матрицы для изучения оптических свойств композиций на основе полистирола и соединений (3) и (5) (стр. 93). Известно, что полистирол не относится ни к пленкообразующим ни к оптически прозрачным материалам (обычно в этих целях предпочтительнее использовать полиметилметакрилат).
3. При синтезе 4-бromo-4''-(2-этилгексил)-1,1':4',1''-терфенила (38) автором были опробованы два подхода: трехстадийный, с использованием триметилсилильной защиты и одностадийный, когда реактив Гриньяра (35) вводили во взаимодействие с 4,4'-дибром-1,1'-бифенила (21) в условиях Кумады. Непонятно, зачем нужно было сравнивать два метода, хотя вполне очевидно, что одностадийный подход всегда будет предпочтительнее трехстадийного.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не отражаются на общей высокой оценке работы. В целом работа производит хорошее впечатление, поскольку содержит элементы

существенной научной новизны. Автореферат написан хорошим языком, легко читается. Выводы полностью соответствуют содержанию работы и полученным результатам.

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 ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Большой пр. 31,
ведущий научный сотрудник
лаборатории полимерных наноматериалов
и композиций для оптических сред,

доктор химических наук

E-mail: goikhman@hq.masc.ru

Тел. +7-812-3235025

29.09.2021



(Гойхман Михаил Яковлевич)

