

Отзыв официального оппонента

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

Создание материалов с заданными свойствами является одной из основных задач, на решение которых направлены усилия химической науки. В частности, большой интерес представляют материалы, оптические характеристики которых могут направленно изменяться в зависимости от химической природы входящих в их состав люминофоров, так называемых сместителей спектра. Такие материалы актуальны для различных оптоэлектронных приборов, которые используют в своей работе принципы преобразования энергии. Обычно, в случае органических соединений, смещение длины волны происходит за счет фотолюминесценции, которая обусловлена π -электронными взаимодействиями в отдельной молекуле. В случае разработанных в представленной диссертационной работе разветвленных кремнийорганических олигомеров, так называемых молекулярных антенн (КМА), состоящих из ароматических фрагментов различного химического строения, связанных через атом кремния, смещение длины волны люминесценции достигается за счет эффективного внутримолекулярного переноса энергии с внешних донорных хромофоров к центральному акцепторному фрагменту. При этом варьирование химической природы составляющих КМА хромофоров, их числа, соотношения, молекулярной архитектуры, позволяет управлять оптическими свойствами молекулярных антенн в широких диапазонах. Очевидно, что выявление фундаментальных закономерностей между химической структурой и свойствами новых разветвленных олигоариленсиланов, способствующее созданию обширной библиотеки различных органических люминофоров для конструирования КМА с заданными оптическими характеристиками, является актуальной задачей. Решение поставленной задачи открывает путь для развития базы новых оптических материалов с уникальными свойствами для применения в устройствах органической фотоники и электроники. Таким образом, актуальность представленной работы, как с фундаментальной точки зрения, так и с прикладной, не вызывает сомнений.

В основе работы лежит богатая химия олигоариленов и эффективные реакции металлоорганического синтеза для их получения. Используемые автором элегантные подходы к синтезу КМА в сочетании с современными физико-химическими методами исследования, позволили систематически изучить влияние различных молекулярных параметров, а также получить ясную и полную картину оптических свойств и характеристик объектов.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, где обоснованы актуальность поставленной задачи и выбор объектов исследования, теоретическая и практическая значимость работы, ее новизна; литературного обзора, представляющего анализ научной литературы по теме исследования; главы, содержащей результаты исследования и их обсуждение; раздела, посвященного применению новых материалов, заключения, экспериментальной части, включающей описание методов синтеза, характеристик полученных соединений, физико-химических методов анализа. Завершают диссертацию выводы и список цитируемой литературы (333 наименований), а также благодарности.

Обзор литературы по теме диссертации представляет собой анализ работ в области индуктивно резонансного переноса энергии в сместителях спектра света на основе органических молекул и тематически полностью отражает общую направленность диссертационного исследования. Рассмотрены соединения с различным соотношением донорных и акцепторных фрагментов в химической структуре, содержащие в одной молекуле несколько флуорофоров. Для всех рассмотренных соединений характерен эффективный внутримолекулярный перенос энергии от донора к акцептору по механизму Фёрстера. На основании анализа литературы, автором сделан вывод о необходимости развития подходов к синтезу молекулярных структур, в которых реализуется индуктивно резонансный перенос энергии, в качестве эффективных сместителей спектра света с заданными оптическими характеристиками.

Глава обсуждения результатов занимает основную часть диссертационной работы и разделена на несколько подразделов, каждый из которых посвящен одному из классов соединений, которые использовались автором для синтеза КМА; новые разветвленные олигоариленсиланы были синтезированы на основе олиготиофениленов, олигофениленвиниленов, арилбутадиенов, олигофенилоксазолов, а также на основе производных тиофена, оксазола, бензола и

бензотиадиазола. Предложен общий подход к синтезу КМА, основанный на соединении акцепторного центрального флуорофора с внешними донорными флуорофорами через разветвляющую кремнийорганическую функциональную группу, позволяющую ввести в симметричную структуру КМА от 2 до 6 (12) донорных хромофорных фрагментов различного строения. Вариативность синтетических подходов и структур, используемых автором, позволили получить широкий ряд индивидуальных хромофорных соединений и КМА. Диссертантом осуществлен огромный объем синтетической работы, связанный со сложным, часто многостадийным, металлоорганическим синтезом по реакциям Сузуки, Хека, Кумады и т.д. большого числа индивидуальных органических соединений, представляющих собой акцепторные и донорные составляющие для дизайна КМА. Хотелось бы отметить высокие выходы соединений, что в условиях реакций кросс-сочетания, катализируемых комплексами Pd, является достаточно сложной задачей и, несомненно, свидетельствует о мастерстве химика. Все соединения тщательно проанализированы, их чистота доказана набором современных физико-химических методов, включая ЯМР, ГПХ, элементный анализ. Необходимо подчеркнуть, что поскольку основной фокус работы направлен на изучение оптических свойств молекулярных антенн, особая чистота целевых КМА очень важна, что требует разработки определенных подходов к методам выделения и очистки искомым соединений. С этой задачей диссертант также успешно справился. Особое внимание автором уделено анализу оптических характеристик синтезированных КМА, выявлению закономерностей структура – оптические свойства. Для этого проведен тщательный сопоставительный анализ оптических свойств КМА и их линейных модельных соединений. Показано, что КМА, синтезированные на основе разветвленных олигоариленилсиланов различного строения обладают эффективным внутримолекулярным переносом энергии, при этом люминесцентные характеристики КМА определяются природой акцептора и могут варьироваться в широком диапазоне длин волн при изменении его химического строения. При сравнении характеристик КМА с одинаковыми хромофорными донорными группами и различными акцепторами, было показано, что изменение природы акцептора смещает максимум спектра люминесценции от 370 до 650 нм, при этом основной максимум поглощения всех систем остается постоянным. Вместе с тем основной максимум поглощения может возрастать с увеличением количества одинаковых

хромофорных групп в КМА. С другой стороны, люминесценция КМА в случае варьирования строения донорных хромофоров и постоянстве акцепторного фрагмента остается неизменной. Таким образом оказалось возможным настраивать спектр излучения синтезированных объектов в зависимости от потребности в широком диапазоне длин волн.

Для того, чтобы оценить перспективность применения КМА в устройствах органической электроники и фотоники, кроме оптических характеристик были тщательно изучены термические свойства КМА. Фазовое поведение КМА изменялось от аморфного до кристаллического в зависимости от природы внешних фрагментов. В случае жестких терфенильных групп проявляется аморфный характер молекул, тогда как молекулы с этилгексилтерфенильными заместителями являются кристаллическими соединениями с высокими температурами плавления. Согласно данным ТГА все полученные КМА демонстрируют высокие температуры начала разложения, вплоть до 450°C, достаточные для их использования в устройствах электроники.

Отдельного внимания заслуживает раздел диссертации, связанный с применением синтезированных КМА. КМА были использованы в качестве люминесцентных добавок в сцинтилляционные материалы. Структура КМА позволяет объединить в одной молекуле активатор и сместитель спектра, приводя к значительному росту светового потока полистирольного сцинтиллятора. Аналогичный эффект наблюдался для сцинтилляционных волокон, допированных КМА. Время высвечивания таких волокон сокращалось в два раза по сравнению с лучшим стандартным волокном, излучающим синий цвет. Правда, в диссертации не указано, о каком конкретно КМА идет речь. Кроме того, КМА использовались в качестве спектросмещающих добавок для различных фотодетекторов. Предлагается использование КМА в качестве материалов для разработки безопасных источников света, в частности, для коррекции спектральных характеристик светодиодных светильников, а также при разработке белых органических светодиодов. КМА, обладающие спектросмещающими свойствами в сочетании с высоким квантовым выходом люминесценции, большим коэффициентом экстинкции, большим Стоксовским сдвигом и высокой стабильностью были использованы для получения спектросмещающих слоев солнечных батарей, что позволило увеличить эффективность фотовольтаических ячеек. Таким образом, описанные в диссертации

прикладные результаты, свидетельствуют о широких перспективах использования полученных КМА.

В экспериментальной части приведены подробные методики синтеза модельных соединений, КМА и промежуточных соединений, а также описаны инструментальные методы исследования.

Выводы по диссертационной работе являются обоснованными, базируются на достоверных результатах и полностью соответствуют целям и задачам исследования. Работа изложена ясным, грамотным языком и хорошо оформлена.

Таким образом, автором диссертации выполнено актуальное и обширное исследование на высоком научном и профессиональном уровне, сочетающее научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Работа вносит заметный вклад в развитие химии функциональных материалов, а также в разработку современных приложений на их основе для различных областей науки и технологий.

Диссертационная работа Борщева О.В. оставляет очень благоприятное впечатление. Тем не менее, как любое большое исследование, она не лишена некоторых недочетов, которые вызывают ряд замечаний и вопросов.

1. В таблице 3 приведены данные для различных КМА на основе олиготиофенфениленов, полученных по реакции Сузуки между борорганическими производными монодендронов и центральными фрагментами, в качестве которых выступали коммерчески доступные дибромпроизводные. При этом автором также были синтезированы хромофоры, у которых диборорганическая функция и бромароматическая группа находятся у центрального фрагмента и монодендрона, соответственно (см. Таблица 2 и рис. 42). Была ли разница в выходах, чистоте, условиях синтеза КМА в зависимости от того на каком реагенте находятся борорганическая и бромароматическая функция в реакции Сузуки? Иначе не совсем понятен смысл получения полного набора как бор-, так и бромпроизводных монодендронов (Таблица 2).

2. Автор широко использует реакцию Сузуки для синтеза различных КМА и модельных соединений. При этом, для всех реакций в рамках одного класса КМА, как правило, используются одинаковые условия - основание, растворитель, катализатор, его количество; меняется только время реакции. Можно ли утверждать,

что данные условия являются оптимальными для всех синтезированных соединений?

3. Поскольку был получен неудовлетворительный результат реакции Хека между дивинилбензолом и бромпроизводным монодендрона на основе триметилтерфенила с получением КМА16 (стр.94), логически было предложить изменение подхода к синтезу и провести реакцию между дибромбензолом и винильным производным того же самого монодендрона, чтобы удостовериться, что КМА16 может быть получена (или не получена) с удовлетворительным выходом по реакции Хека. Вместо этого, был проведен шестистадийный синтез оксазолсодержащего монодендрона (ФМ14) с винильной группой, последующее кросс-сочетание которого с дибромбензолом в условиях реакции Хека в течение 29 часов привело к получению другой КМА (стр.95-96). При этом выход продукта после выделения и очистки не превышал 66%. Хотелось бы понять, чем был мотивирован такой подход.

4. В Таблице 4 указаны квантовые выходы фотолюминесценции ряда КМА на основе олиготиофенфиленов, но не указано относительные или абсолютные это выходы.

5. Рисунок 43, с.83. Численные значения в тексте, относящиеся к обсуждению рисунка 43, не вполне соответствуют спектру на рисунке. Кроме того, здесь можно было привести спектр люминесценции TMS-PTPTP-TMS, сравнение с которым обсуждается в тексте.

6. Нумерация спектров на рисунке 58, с. 109 и их обсуждение в тексте не вполне соответствуют друг другу.

7. Таблица 12, с.111. Обсуждается квантовый выход фотолюминесценции КМА в блоке, при этом такие данные в таблице отсутствуют.

8. С.116. Опечатка в заключении о времени полураспада РОРОР и его изомеров под воздействием электромагнитного излучения. На приведенных спектрах наблюдается обратная зависимость, чем указана в тексте. Кроме того, есть несоответствие цифровых значений времени полураспада в тексте и на спектре (Рис.60а).

9. Ошибка/опечатка в выводе 4. В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению

АКЦЕПТОРНОГО (не донорного, как у автора) фрагмента. К сожалению, эта опечатка встречается как в тексте диссертации, так и в автореферате.

10. Для подтверждения строения и чистоты соединений автор приводит данные ЯМР и элементного анализа, кроме того, в тексте говорится об использовании ГПХ. Однако авторы не приводят ни одного профиля ГПХ анализа. Отсутствуют также данные масс-спектрометрии. На мой взгляд, сочетание всех методов позволили бы однозначно судить о чистоте синтезированных соединений, что является критическим фактором в случае оптических исследований.

11. В тексте диссертации есть незначительное количество опечаток и неудачных фразеологических оборотов.

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку рецензируемой работы, выполненной в очень современной области химической науки.

Автореферат и публикации правильно и полно отражают содержание диссертации.

Представленная диссертационная работа «Разветвленные олигоариленсиланы 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. Автор диссертации Борщев Олег Валентинович, без сомнения, заслуживает присуждения ему искомой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 -высокомолекулярные соединения.

Заведующая лабораторией макромолекулярной химии

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС РАН),

доктор химических наук

/Шифрина Зинаида Борисовна/

01 октября 2021 г

Подпись Шифриной Зинаиды Борисовны заверяю

*Ученый секретарь
ИНЭОС РАН, к.х.н.*



Гулаков Е.Н.

Россия, 119991, ГСП -1, Москва, В-334, ул.Вавилова,28

тел.: +7(499)1359355, e-mail: shifrina@ineos.ac.ru