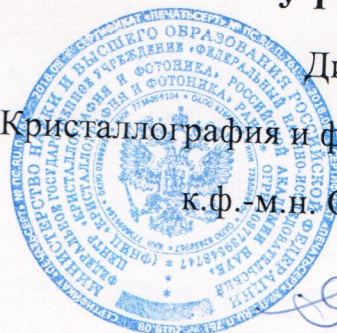


УТВЕРЖДАЮ

Директор ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН
к.ф.-м.н. О.А. Алексеева



О.А. Алексеева

«4» *октябрь* 20*11*.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН на диссертационную работу **Борщева Олега Валентиновича «Разветвленные олигоариленсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии»**, представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Актуальность темы исследования

Представленное диссертационное исследование является актуальным ввиду необходимости разработки и создания новых люминесцентных материалов с заданными свойствами. Эффективное преобразование (смещение) длины волны света является актуальной задачей во многих областях науки и техники. Наиболее широко сместители спектра используются в различных оптоэлектронных приборах, которые применяются в фотонике, ядерной физике и физике элементарных частиц.

Как правило смещение длины волны органическими соединениями осуществляется за счёт фотолюминесценции, которая почти всегда обусловлена π -электронной системой молекулы. Кремнийорганические олигомеры, объединяющие в своем составе различные хромофоры через атом кремния, открывают новые возможности по настраиванию оптических

свойств. В таких системах возможен эффективный внутримолекулярный перенос энергии с внешних фрагментов к центральному. Создание подходов к синтезу новых эффективных органических смесителей оптического спектра с заданными свойствами является актуальной прикладной проблемой, решение которой позволит изготавливать новые оптические материалы с уникальными свойствами.

Диссертационная работа О.В. Борщева, посвященная выявлению фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии, является актуальным научным исследованием, направленным на создание новых оптических материалов с уникальными свойствами.

Научная новизна

В ходе своей исследовательской работы О.В. Борщев получил следующие ценные научные результаты:

1. Разработаны синтетические подходы и получена большая библиотека новых разветвлённых олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и химической природой арильных или гетероарильных групп.
2. 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.
3. Предложена научная платформа для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами, обеспечивающая большую вариативность основных характеристик люминофоров и изделий на их основе.

Общая структура

Диссертационная работа О.В. Борщева состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 333 наименований.

Литературный обзор посвящен эффективным сместителям спектра света, основанным на органических молекулах, в которых хромофорные фрагменты связаны воедино спейсерами различной природы и длины.

Обсуждение результатов посвящено анализу полученных в ходе работы над диссертацией экспериментальных результатов. Были разработаны методики синтеза и получен ряд новых сопряженных олиготиенилфениленов с концевыми триметилсилильными группами, содержащие различное число ароматических фрагментов. Проверено несколько синтетических подходов к получению новых сопряженных олигомеров. На нескольких примерах показано, что при синтезе сопряженных олигомеров по реакциям металлорганического синтеза в присутствии производных палладия, возможно образование побочных продуктов с большей шириной запрещенной зоны, которые могут существенно повлиять на оптические свойства материалов, изготовленных на основе синтезируемых молекул. Разработан синтетический подход и получена библиотека кремнийорганических «молекулярных антенн» (КМА) различного химического строения. Детальное исследование оптических свойств синтезированных КМА показало, что теория Фёрстера позволяет на количественном уровне описать наблюдаемый в них сверхбыстрый внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения. Сравнивая оптические свойства КМА, имеющих одинаковые донорные фрагменты и различные акцепторы, удалось доказать, что, варьируя различные люминофорные фрагменты в центре молекул, можно изменять максимум спектра флуоресценции КМА от 370 до 650 нм, при этом основной максимум поглощения всех систем оставался неизменным. Впервые разработаны подходы к синтезу и получен широкий ряд новых разветвленных олигоариленилсиланов с эффективным внутримолекулярным переносом энергии, что позволило выявить основные закономерности структура – свойства для нового класса соединений. Полученные знания позволят создавать функциональные материалы с заданными оптическими и термическими свойствами для применения в различных устройствах органической фотоники и электроники.

Экспериментальная часть диссертации содержит подробное описание деталей работы. Здесь приведены подробные методики получения всех

синтезированных в ходе работы новых соединений и приведены все необходимые данные физико-химического анализа (ЯМР, масс-спектры и др.), убедительно доказывающие их строение.

Выводы полностью соответствуют проведённому автором исследованию и **адекватно описывают** полученные результаты.

Достоверность полученных результатов

Результаты данной диссертационной работы не вызывают сомнений, так как получены на основе квалифицированного применения современных методов органического и металлоорганического синтеза, металлокомплексного катализа и физико-химических исследований: ЯМР-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и др. Достоверность полученных закономерностей структура–свойства обеспечена широким набором объектов исследования и квалифицированным использованием современных методов исследования новых люминесцентных соединений, а также публикацией основных полученных результатов в ведущих российских и зарубежных научных журналах, входящих в базу данных Web of Science. Поэтому результаты и выводы диссертационного исследования полностью логически аргументированы, их достоверность и доказанность никаких сомнений не вызывают.

Практическая значимость

Впервые разработаны научные основы создания кремнийорганических «молекулярных антенн» с заданными оптическими свойствами. 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 и переизлучающего высокоэнергетические фотоны в область максимальной эффективности фотовольтаической ячейки. С использованием синтезированных КМА созданы высокоэффективные детекторы радиационного излучения и элементарных частиц, обладающие характеристиками, превосходящими коммерчески доступные образцы. Таким

образом практическая ценность выполненной работы также **не вызывает сомнений.**

Замечания

В целом диссертация написана очень хорошо и можно сделать лишь несколько небольших замечаний.

1. Описание методик синтеза выглядит излишне подробным. Поскольку многие условия реакций повторяются, то достаточно было написать общую методику синтеза и затем указать для каждого случая конкретные исходные условия.
2. Не для всех новых КМА представлены полные данные по их флуоресцентным характеристикам в пленках.
3. Очень интересный с теоретической точки зрения эффект аномального снижения квантового выхода в растворах ТГФ, который наблюдался для двух КМА, подробно исследован в других растворителях только для одного соединения (КМА 39).
4. В работе практически не обсуждена важная с прикладной точки зрения проблема фотостабильности синтезированных соединений.
5. В разделе **ВЫВОДЫ** в пункте 4 допущена опечатка. В предложении «В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению донорного фрагмента» по логике исследований необходимо было написать «В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению акцепторного фрагмента».

Указанные выше замечания не являются принципиальными и не противоречат основным положениям диссертации и **не подвергают сомнению достоверность** экспериментальных данных и сделанных из них выводов.

Апробация работы и публикации

Полученные результаты опубликованы в 48 статьях в рецензируемых научных журналах и апробированы на 42 всероссийских и международных конференциях. **В представленных публикациях содержание диссертации отражено полностью.**

Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для применения в научных организациях и лабораториях, в которых изучаются способы и методы получения гетероциклических ароматических соединений, а также люминесцентных материалов на их основе: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИОРХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, РУДН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова и др. Данная диссертационная работа может представлять интерес как для специалистов в области органического синтеза, так и люминесцентных материалов.

Заключение

Представленная диссертация полностью **соответствует** требованиям п.9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и приказа Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук, полностью соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.7 – высокомолекулярные соединения, а ее автор, Борщев Олег Валентинович, **заслуживает** присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.

Диссертация Борщева О.В. и отзыв обсуждены на заседании Ученого совета Центра Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, протокол № 6 от 22 сентября 2021 г.

Отзыв составил:

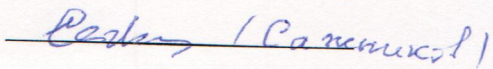
Ведущий научный сотрудник Центра фотохимии РАН

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,

к. физ.-мат. наук Сажников Вячеслав Александрович

Email: sazhnikov@yandex.ru

Тел.: +7 (926)144-47-94



Контактная информация:

119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

Тел.: +7 (499) 135-63-11

E-mail: office@crys.ras.ru

Подпись к. физ.-мат. наук,
Сажникова Вячеслава Александровича заверяю,
Ученый секретарь

(Handwritten signature)



4.10.2021