

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
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «21» октября 2021 г. № 4

О присуждении Борщеву Олегу Валентиновичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Разветвленные олигоариленилсиланы с эффективным внутримолекулярным переносом энергии» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите 15 июля 2021 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, 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Борщев Олег Валентинович 1983 г.р., в 2004 г. окончил Липецкий государственный педагогический университет (398020, Липецк, ул. Ленина 42/1, Естественно-географический факультет). С 2004 по 2007 год проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Степень кандидата химических наук получил в 2008 году по специальности 02.00.06 - «Высокомолекулярные соединения».

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный консультант – доктор химических наук, чл.-корр. РАН Пономаренко Сергей Анатольевич, директор ИСПМ РАН.

Официальные оппоненты:

Шифрина Зинаида Борисовна, доктор химических наук, доцент, заведующая Лабораторией макромолекулярной химии ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) г. Москва;

Гойхман Михаил Яковлевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, ФГБУН Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН), г. Санкт-Петербург;

Будыка Михаил Федорович, доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией органической и супрамолекулярной фотохимии ФГБУН Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), г. Черноголовка;

Ведущая организация:

Центр фотохимии РАН (ФГУ "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН") в своем положительном отзыве, составленном к.ф.-м.н., в.н.с. Центра фотохимии РАН Сажниковым Вячеславом Александровичем, и утвержденном директором ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, к.ф.-м.н. Алексеевой Ольгой Анатольевной, отмечает, что диссертационная работа Борщева О.В. является актуальным исследованием 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. 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 представленной диссертационной работы заключается в разработке синтетических подходов и получению большой библиотеки новых разветвлённых олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и химической природой арильных или гетероарильных групп; доказанной универсальностью подхода создания кремнийорганических

молекул с эффективным внутримолекулярным переносом энергии за счет соединения различных хромофоров через атом кремния на примере широкого ряда молекул различного строения; предложена научная платформа для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами, обеспечивающая большую вариативность основных характеристик люминофоров и изделий на их основе. Результаты диссертационной работы Борщева О.В. не вызывают сомнений, так как получены на основе квалифицированного применения современных методов органического и металлоорганического синтеза, металлокомплексного катализа и физико-химических исследований, кроме того присутствует достаточное количество публикацией основных полученных результатов в ведущих российских и зарубежных научных журналах, входящих в базу данных Web of Science.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

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».

Диссертационная работа Борщева О.В. представляет собой научное

исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования и, несомненно, имеет высокую научную и практическую значимость. Она полностью соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук.

На автореферат поступило 6 отзывов:

1. Отзыв д.х.н., профессора РАН, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии ФГБУН Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН Вацадзе Сергея Зурабовича и д.х.н., академика РАН заведующего Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ФГБУН Института органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН Ананикова Валентина Павловича полностью положительный. Замечаний не содержит.
2. Отзыв д.х.н., профессора Шелковникова Владимира Владимировича, заведующего Лабораторией органических светочувствительных материалов ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и д.ф.-м.н., профессора Багрянской Елены Григорьевны, директора ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН положительный. Содержит следующие замечания:
 - В тексте автореферата нет описания применения полученных материалов в органической фотовольтаике, однако эти данные можно найти в тексте диссертации.
 - В выводе №4, по всей видимости, допущена опечатка: «В случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению донорного фрагмента». – исходя из данных, полученных диссертантом, спектр люминесценции КМА соответствует спектру люминесценции акцептора.
 - Поскольку в представленной библиотеке соединений есть и

материалы на основе строительных блоков с агрегационно-индуцируемой люминесценцией интерес представляют также оптические свойства в пленках/поликристаллических образцах исследуемых систем. Из текста автореферата не совсем ясно, исследовались ли свойства в твердом виде для данных материалов.

3. Отзыв д.х.н., профессора, заместителя директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН Федоровой Ольги Анатольевны положительный, содержит следующие замечания и вопросы автору:

- Интересно, возможен ли обратный перенос с центрального донорного фрагмента на периферийную часть олигомеров, если донор энергии поместить в центр олигомерной молекулы?
- Как флуоресценция (в процессе переноса энергии) синтезированных олигомерных систем зависит от природы растворителя?
- Утверждение, что «уникальная структура молекулярных антенн позволяет настраивать максимум спектра поглощения, изменяя природу донорных фрагментов без изменения люминесцентных свойств» на стр. 31 не совсем точно. Все-таки автору следовало бы указать, что варьирование фрагмента «молекулярной антенны» (т.е. донорной части системы с переносом энергии) имеет ограничение. Строго должно соблюдаться правило, что спектр флуоресценции «молекулярной антенны» всегда должен иметь область перекрытия с акцепторной частью системы, в которой реализуется перенос энергии.

4. Отзыв д.х.н., профессора по кафедре Химическая технология, заведующего кафедрой Химия и химическая технология Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» Мышлявцева Александра Владимировича положительный, замечаний не содержит.

5. Отзыв д.х.н., доцента, главного научного сотрудника Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Бобровского Алексея Юрьевича полностью положительный замечаний не содержит.
6. Отзыв д.х.н., главного научного сотрудника, заведующего Лабораторией функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН Балакиной Марины Юрьевны и д.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН Калинина Алексея Александровича положительный. Содержит замечание о том, что в тексте автореферата есть ряд неудачных выражений и опечаток, и 2 вопроса к автору:
 - Согласно данным ТГА некоторые олигомеры демонстрируют чрезвычайно высокую для органических соединений термическую стабильность (до 400 °С). Подтверждались ли эти данные другими методами (например, ДСК)?
 - Действительно ли в случае эффективного внутримолекулярного переноса энергии спектр люминесценции КМА соответствует излучению донорного фрагмента (Вывод 4), а не акцепторного?

По материалам диссертации О.В. Борщева опубликовано 48 статей в рецензируемых научных журналах. В процессе выполнения диссертации получены 18 патентов. Результаты работы были представлены на международных и российских научных конференциях и опубликованы в виде более 80 тезисов докладов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Борщев О. В. Разветвленные олиготиофенсиланы с эффективным безызлучательным переносом энергии между фрагментами / О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, Е. А. Клеймюк [и др.], // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2010. - (547). - С. 781–790.
2. Сурин Н. М. Спектрально-люминесцентные свойства олиготиофенсилановых дендритных макромолекул / Н. М. Сурин, О. В.

Борщев, Ю. Н. Лупоносов [и др.], // Журнал Физической Химии. - 2010. - № 84 (11). - С. 2168–2174.

3. Surin N. Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to Cherenkov light / N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko [and all]., // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. - 2014. - (766). - С. 160–162.

4. Ponomarenko S. A. Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V. Borshchev [and all]., // Scientific Reports. - 2014. - (4). - С. 1–8.

5. Borshchev O. V. Influence of chemical structure of branched and dendritic organosilicon luminophores on their optical and thermal properties / O. V. Borshchev, E. A. Kleymyuk, N. M. Surin [and all]., // Organic Photonics and Photovoltaics. - 2017. - № 1 (5). - С. 1–8.

6. Ponomarenko S. A. Nanostructured organosilicon luminophores for efficient and fast elementary particles photodetectors / S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, N. M. Surin [and all]., // Nanophotonic Materials XIV. - 2017. - С. 25.

7. Borshchev O. Development of a New Class of Scintillating Fibres with Very Short Decay Time and High Light Yield / O. Borshchev, A. B. R. Cavalcante, L. Gavardi [and all]., // Journal of Instrumentation. - 2017.

8. Skorotetcky M. S. Novel highly efficient blue-emitting branched oligoarylsilanes / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko, // Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - № 5 (1124).

9. Skorotetcky M. S. Influence of the structure of electron-donating aromatic units in organosilicon luminophores based on 2,1,3-benzothiadiazole electron-withdrawing core on their absorption-luminescent properties / M. S. Skorotetcky, E. D. Krivtsova, O. V. Borshchev [and all]., // Dyes and Pigments. - 2018. - (155). - С. 284–291.

10. Parashchuk O. D. Molecular Self-Doping Controls Luminescence of Pure Organic Single Crystals / O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, O. V. Borshchev [and all]., // Advanced Functional Materials. - 2018. - № 21 (28). - С. 1–9.

11. Ponomarenko S. A. Ultrafast intramolecular energy transfer in a

nanostructured organosilicon luminophore based on p-terphenyl and 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene / S. A. Ponomarenko, N. M. Surin, O. V Borshchev [and all]., // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2019.

12. Пятаков Д. А. Синтез Новых Кремнийорганических Олигоарилениленов По Реакции Хека / Д. А. Пятаков, О. В. Борщев, М. С. Скоротецкий, С. А. Пономаренко, // *Журнал Органической Химии*. - 2019. - № 10 (55). - С. 1619–1626.

13. Borshchev O. V. Highly Efficient Spectral Shifters of Optical Radiation: Design, Properties, and Applications / O. V. Borshchev, N. M. Surin, M. S. Skorotetsky, S. A. Ponomarenko, // *INEOS Open*. - 2019. - № 4 (2). - С. 112–123.

14. Кулишов А. А. Рост Из Растворов Кристаллов Новых Линейных Фенилен-Оксазольных Олигомеров С Центральным Бензотиадиазаольным Фрагментом / А. А. Кулишов, В. А. Постников, О. В. Борщев [и др.], // *Физика Твёрдого Тела*. - 2019. - № 12 (61). - С. 2426.

15. Скоротецкий М. С. Синтез кремнийорганических наноструктурированных люминофоров на основе фенилоксазолов / М. С. Скоротецкий, О. В. Борщев, С. А. Черкаев, Г.В., Пономаренко, // *Журнал Органической Химии*. - 2019. - № 55 (1). - С. 40–59.

16. Trukhanov V. A. Impact of N-substitution on structural, electronic, optical, and vibrational properties of a thiophene-phenylene co-oligomer / V. A. Trukhanov, D. I. Dominskiy, O. V. Borshchev [and all]., // *RSC Advances*. - 2020. - № 47 (10). - С. 28128–28138.

17. Postnikov V. A. Crystals of Phenylene–Oxazole Oligomer with a Central Benzothiadiazole Fragment / V. A. Postnikov, A. A. Kulishov, O. V Borshchev [and all]., // *Journal of Surface Investigation*. - 2020. - № 3 (14). - С. 540–543.

18. Borshchev O. V. Synthesis, photoluminescence and thermal properties of nanostructured organosilicon luminophore based on 2,2'-bithienyl and 4,7-diphenyl-2,1,3-benzothiadiazole / O. V. Borshchev, M. S. Skorotetsky, E. A. Svidchenko [and all]., // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. - 2020. - № 1 (848).

Диссертационная работа является продолжением систематических исследований по тематике новых сопряженных олигомерных и полимерных

соединений для устройств органической электроники, 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 исследования физико-химических свойств полисопряженных систем.

Диссертационная работа Борщева О.В. направлена на разработку синтетических подходов и синтез широкого ряда новых разветвленных олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга степенью разветвления и химической природой арильных или гетероарильных фрагментов и изучение оптических, термических свойств и фазового поведения новых молекул.

Актуальность темы. Одним из основных направлений развития химической науки является создание материалов с заданными свойствами. Понимание основных закономерностей структура-свойства для различных классов соединений позволяет существенно сократить исследовательские работы по созданию новых материалов, и за счет этого снизить их себестоимость. Удобной синтетической платформой для получения новых материалов с заданными свойствами, в том числе оптическими, является химия кремния. Активное развитие кремнийорганических олигомеров и полимеров связано с богатыми возможностями по дизайну и синтезу новых молекул различной архитектуры и химического строения.

Эффективное 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. Так, в большинстве детекторов Черенковского излучения используются смещающие спектр устройства, что связано с низкой чувствительностью фотоприемников в ультрафиолетовой области спектра света. Детекторы низкоэнергетических элементарных частиц на основе благородных газов содержат в своем составе материалы, переизлучающие ультрафиолетовое свечение в видимую область спектра. Для увеличения эффективности

преобразования солнечного света в электрическую энергию в фотовольтаических элементах проводят модификацию спектральных характеристик падающего света. Все современные системы освещения используют при своей работе переизлучение голубого или ультрафиолетового света от светодиода в зеленую, желтую или красную области спектра для получения белого света.

Смещение длины волны органическими соединениями осуществляется, как правило, за счёт фотолюминесценции, которая почти всегда обусловлена π -электронной системой отдельной молекулы. Кремнийорганические олигомеры, объединяющие в своем составе различные сопряженные ароматические фрагменты через атом кремния, открывают новые возможности по настраиванию оптических свойств материалов в зависимости от потребностей. В таких системах возможен эффективный внутримолекулярный перенос энергии с внешних фрагментов к центральному хромофору, поэтому их называют кремнийорганическими молекулярными антеннами (КМА). Управление свойствами новых люминофоров может быть осуществлено при решении фундаментальной задачи о влиянии химической природы, числа и соотношения хромофорных групп, объединенных в одной кремнийорганической структуре, а также её молекулярной архитектуры на оптические (квантовый выход люминесценции, коэффициент экстинкции, эффективность внутримолекулярного переноса энергии), термические и пленкообразующие свойства. Создание подходов к синтезу новых эффективных органических сместителей оптического спектра с заданными свойствами является **актуальной прикладной проблемой**, решение которой позволяет изготавливать новые оптические материалы с уникальными свойствами.

Цель диссертационной работы заключалась в выявлении фундаментальных взаимосвязей между химической структурой, молекулярной архитектурой и свойствами новых разветвлённых олигоариленилсиланов, обладающих эффективным внутримолекулярным переносом энергии и являющихся перспективными материалами для органической фотоники и электроники.

Научная новизна проведенных исследований. Разработаны синтетические подходы и получена большая библиотека новых разветвлённых олигоариленилсиланов, отличающихся друг от друга архитектурой и химическим строением арильных или гетероарильных групп. Выбраны оптимальные химические реакции для получения молекул КМА в зависимости от химического строения донорных и акцепторных фрагментов. Разработаны методики очистки сопряженных олигомеров и КМА, позволяющие снизить концентрацию примесей до не детектируемых значений. Полученные в ходе выполнения работы знания позволяют настраивать оптические свойства КМА в широких диапазонах. Показано, что возможно увеличение поглощающей способности молекул без изменения других спектральных характеристик, за счет регулирования количества донорных фрагментов. Настройка максимума спектра поглощения КМА осуществима в широком диапазоне без изменения спектра люминесценции. Излучаемый свет зависит от природы акцепторного хромофора и может устанавливаться независимо от максимума поглощения системы. 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. Показано, что фазовое поведение молекулы зависит от структуры внешних фрагментов молекулы КМА. Подбирая донорные хромофоры и концевые группы, можно создавать как кристаллические, так и аморфные материалы, способные образовывать качественные оптические пленки. Разработан подход к получению люминесцентных кремнийорганических композиций за счет введения КМА, содержащих реакционноспособные группы на периферии, в кремнийорганические олигомеры и полимеры. Предложена платформа для создания люминесцентных материалов с заданными свойствами, обеспечивающая большую вариативность основных характеристик люминофоров и изделий на их основе.

Практическая значимость работы. Разработаны научные основы создания люминофоров 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. Разработан подход к увеличению КПД работы органических солнечных батарей за счет добавления спектросмещающего слоя, содержащего КМА и переизлучающего высокоэнергетические фотоны в область длин волн, которая соответствует максимальной эффективности работы фотовольтаической ячейки. С использованием синтезированных КМА созданы высокоэффективные детекторы радиационного излучения и элементарных частиц, обладающие характеристиками, превосходящими характеристики коммерчески доступных образцов.

Диссертационный совет считает, что диссертация Борщева О. В. соответствует критериям, установленным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней для присуждения степени доктора наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 21 октября 2021 г., принято решение присудить Борщеву Олегу Валентиновичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 17 докторов наук, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 18 , «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,
к.х.н.

Солодухин Александр Николаевич

22.10.2021 г.