

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 002.085.01. на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

аттестационное дело № _____

дата защиты 22.06.2017 г протокол № 9

О присуждении Дроздову Федору Валерьевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация в виде рукописи на тему «Синтез и свойства новых тиофенсодержащих чередующихся сополимеров для органической фотовольтаики» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите «11» апреля 2017 года, протокол № 5, диссертационным советом Д 002.085.01 на базе Федерального Государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН) 117393 г. Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель, Дроздов Федор Валерьевич, 1982 г.р., в 2006 г окончил Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова по специальности «Химия». С 2012 по 2016 год обучался в аспирантуре ФГБУН Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, в настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН).

Научный руководитель – доктор химических наук, чл.-корр. РАН **Пономаренко Сергей Анатольевич**, заведующий Лабораторией функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН.

Официальные оппоненты:

Никитенко Владимир Роленович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры конденсированных сред Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (НИЯУ МИФИ).

Бермешев Максим Владимирович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), г. Москва (дала положительный отзыв, составленный доктором физико-математических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории «Электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах» ИФХЭ РАН Тамеевым Алексеем Раисовичем и доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником той же лаборатории Ванниковым Анатолием Вениаминовичем и утвержденный директором института Буряком Алексеем Константиновичем) в котором указала, что диссертационная работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию, науку о материалах и органическую фотовольтаику. Кроме того, отмечается, что в работе найден эффективный метод получения производных циклопентадитиофена (ЦПДТ) на основе 2-бромтиофена, позволяющий получить его производное - 2,6-бис(триметилсилил)-циклопента[2,1-b:3,4-b']дитиофен-4-он с высоким общим выходом. Отработаны методики проведения реакций прямого арилирования с целью получения высокомолекулярных чередующихся сополимеров в простых реакционных условиях и с использованием доступных каталитических систем. Отмечается, что все исследования, проведенные в работе, выполнены на современном научной уровне, а полученные результаты являются новыми и оригинальными, что свидетельствует о высокой квалификации диссертанта.

В отзыве содержится ряд замечаний:

1. На стр. 115 текста диссертации автор пишет: «Строение 3,7-диметилоктилбромида подтверждено с помощью комплекса методов ЯМР спектроскопии, включая двумерные гомо- и гетроядерные корреляционные методы: HSQC, HMBC, COSY. С их помощью удалось однозначно отнести сигналы в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах, представленных на Рис. 61». Однако далее автор приводит только соответствующие спектры ^1H и ^{13}C ЯМР.
2. На стр. 123 автор пишет: «Для кремнийсодержащих сополимеров в сравнении с углеродными аналогами ... наблюдается батохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения» и далее, на стр. 124: «Данный эффект может быть связан с π -d перекрыванием сопряженной системы ДТС с d-орбиталями атома кремния». Данный аргумент сомнителен, так как d-орбитали кремния лежат намного ниже по энергии относительно молекулярных орбиталей π -системы дитиеносилола и, следовательно, не могут оказывать существенного вклада в перераспределении энергии в случае поглощения света.
3. На стр. 143 диссертации автор рассматривает оптимизацию фотоэлементов при помощи отжига активного слоя в парах растворителя и приводит только 4 экспериментальных точки: 0, 120, 300 и 420 с, при этом наилучший результат был достигнут при 120 с. На наш взгляд целесообразнее было бы исследовать образцы с длительностью отжига в окрестностях данной точки для выявления наиболее оптимального времени отжига.
4. При обсуждении фотовольтаических характеристик автор во всех случаях отмечает низкую растворимость полученных сополимеров в о-дихлорбензоле, но почему-то не приводит данных по их растворимости.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва:

1. Отзыв старшего преподавателя Кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, кандидата химических наук Глазуновой Т.Ю. положительный, с замечанием: КПД, изготовленных в ходе работы фотоэлементов, оказались достаточно низкими по сравнению с достигнутыми на сегодняшний день.

2. Отзыв доктора химических наук, профессора кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Томиловой Л.Г. полностью положительный;

3. Отзыв к.х.н., зав. Лабораторией «Технологии светодиодов» НИИ «Светодиодных технологий» ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» Иванова А.А. полностью положительный;

4. Отзыв к.х.н., научного сотрудника Кафедры органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, Горбачука В.В. полностью положительный.

Основные результаты работы Дроздова Ф.В. в достаточном объеме изложены в 3 публикациях (2 из списка ВАК) и 1 патенте. Также основные результаты представлены в 19 тезисах (5 международных и 14 российских) конференций.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. F.V. Drozdov, E.N. Myshkovskaya, D.K. Susarova, P.A. Troshin, O.D. Fominykh, M. Yu. Balakina, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, J. Choi, D. Tondelier, M.I. Buzin, S.N. Chvalun, A.Yassar, S.A. Ponomarenko. Novel Cyclopentadithiophene-Based D–A Copolymers for Organic Photovoltaic Cell Applications. // Macromol. Chem. Phys. – 2013. - V.214. – No.19. - P.2129–2249.
2. J. Min, Yu. N. Luponosov, N. Gasparini, L. Xue, F. V. Drozdov, S. M. Peregudova, P. V. Dmitryakov, K. L. Gerasimov, D. V. Anokhin, Zh-G. Zhang, T. Ameri, S. N. Chvalun, D. A. Ivanov, Y. Li, S. A. Ponomarenko, C. J. Brabec. Integrated Molecular, Morphological and Interfacial Engineering towards Highly Efficient and Stable Solution-processed Small Molecule Organic Solar Cells // J. Mater. Chem. A. – 2015. V.3. – P.22695-22707.
3. Дроздов Ф.В., Пономаренко С.А. Органические солнечные батареи — легкие, гибкие, полупрозрачные. // Природа - 2016. - №4. - С.3.
4. Пономаренко С.А., Паращук Д.Ю., Борщев О.В., Мелешко М.С., Труханов В.А., Бруевич В.В., Сурин Н.М., Дроздов Ф.В., Полинская М.С., Yassar A. Фотолюминесцентный полимерный солнечный фотоэлемент. // Патент РФ

№ 2528052.

Диссертационная работа Дроздова Ф.В. является логическим продолжением и развитием работы, проводимой ранее в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН по тематике синтеза сополимеров на основе циклопентадитиофена и его аналогов для применения в органической фотовольтаике. Кроме того, циклопентадитиофеновые и дитиеносилольные производные являются основой как полимерных, так и низкомолекулярных соединений, активно изучаемых в рамках различных научных проектов института.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью и достижениями соответствующих ученых в области синтеза и исследования свойств полимерной химии, а также в таких направлениях как органическая фотовольтаика, электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены существенные результаты, обладающие научной новизной, которые заключаются в следующем:

- 1. Разработан эффективный метод синтеза одного из ключевых исходных соединений** – 4Н-циклопента[2,1-b:3,4-b]дитиофен-4-она. С помощью разработанного подхода удалось увеличить выход данного соединения до 38%, используя при этом коммерчески доступный и недорогой 2-бромтиофен.
- 2. Синтезированы и охарактеризованы новые сополимеры** на основе донорных звеньев ЦПДТ и ДТС, содержащие разветвленные 3,7-диметилоктильные и линейные n-децильные боковые заместители, с акцепторным звеном из дифтор-ЦПДТ.
- 3. Выявлены зависимости между химической структурой синтезированных сополимеров и их оптическими свойствами.** Найдено, что максимумы спектров поглощения ДТС сополимеров сдвинуты bathochromно относительно спектров их углеродных аналогов на основе ЦПДТ. В случае сополимеров обоих типов с разветвленными алкильными заместителями наблюдается гипсохромный сдвиг максимума спектров

поглощения в тонких пленках относительно их аналогов с линейными заместителями, что объясняется снижением степени упорядоченности сополимеров в блоке и подтверждается данными рентгеновского рассеяния.

4. **Получены и охарактеризованы новые сополимеры** на основе донорного ЦПДТ звена с разветвленными 3,7-диметилоктильными боковыми заместителями и бензотиадиазольными или дитиенобензотиадиазольными акцепторными мономерными звеньями методом прямого арилирования.
5. **Получены и охарактеризованы методом прямого арилирования новые высокомолекулярные сополимеры** на основе акцепторного изопирролопирролдиона и битиофенового, кватротиофенового, дитиено-ЦПДТ донорных мономерных звеньев. Выявлены основные закономерности влияния структур полимеров на оптические характеристики, положение энергетических уровней, фазовое поведение сополимеров и термоокислительные свойства.
6. **Изготовлены и измерены вольтамперные характеристики органических фотоэлементов с объемным гетеропереходом на основе всех полученных сополимеров.** В результате проведенных оптимизаций путем варьирования толщины активного слоя и соотношения донора и акцептора, температурным отжигом и отжигом в парах растворителя, удалось существенно увеличить КПД фотоэлементов.

Теоретическая значимость работы заключается, прежде всего, в изучении взаимосвязи «структура-свойства» для ряда новых сополимеров на основе циклопентадитиофена и дитиеносилола с боковыми заместителями различной длины и степени разветвленности. Особый интерес представляет изучение физических свойств сополимеров в приложении органической фотовольтаики. При изготовлении органических фотоэлементов приходится учитывать большое число факторов и условий, предъявляемых к используемым материалам, в том числе и органическим полимерам как донорным компонентам. Кроме того, важное значение представляет изучение влияния донорных и акцепторных звеньев чередующихся сополимеров на оптические свойства и энергетические уровни

граничных орбиталей, а также ширину запрещенной зоны. Такие параметры непосредственно влияют на вольтамперные характеристики и, в конечном итоге, на КПД фотоэлементов на основе данных сополимеров

Практическое значение полученных соискателем результатов заключается в разработке методик получения ключевого циклопентадитиофенового производного, что позволило значительно повысить выходы целевых соединений, а также снизить затраты на их получение. Были отработаны методы получения высокомолекулярных чередующихся сопряженных сополимеров с помощью реакции прямого арилирования, которая позволяет проводить синтез в более простых условиях, чем при использовании для этих целей других реакций кросс-сочетания.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования, что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и подтверждает правильность и обоснованность выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке задач на всех этапах работы, в синтезе и исследовании всех исходных мономеров и конечных сополимеров, изготовлении фотоэлементов на их основе и их дальнейшей оптимизации, подготовке и написании научных публикаций.

Диссертационная работа решает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи выводов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, соответствует критериям, установленным п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, и на заседании диссертационного совета, прошедшем 22 июня 2017 г, принято решение присудить Дроздову Федору Валерьевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек,

входящих в состав, проголосовали: 14 «за», «против» нет, недействительных бюллетеней нет.

Зам. председателя
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН



Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Бешенко Марина Александровна