

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу в виде научного доклада Лупоносова Юрия Николаевича «Донорно-акцепторные производные олиготиофенов для органической оптоэлектроники», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения, химические науки

Одной из важнейших задач современного материаловедения является дизайн и синтез π -сопряженных органических и полимерных соединений с высокими уровнями подвижности носителей заряда, проводимости и эффективности люминесценции, а также возможной перерабатываемостью из растворов для приложений в органической электронике и фотонике. Автору представленной диссертации при помощи творческого развития синтетически подходов в химии олиготиофенов, производных трифениламина и карбазола удалось получить впечатляющие практические важные результаты. Несмотря на то, что в литературе существовало огромное множество пуш-пульных систем с олиготиофеновым π -спейсером, на момент начала данной работы Юрием Николаевичем основой акцент делался на использование соединений с дициановинильной группой, а их растворимость регулировалась введением различных заместителей в β -положение тиофеновых циклов. Автор представленной работы поставил амбициозную цель – создать универсальную эффективную стратегию синтеза донорно-акцепторных олигомеров с замещенными (алкил-, фенил и *para*-фторфенил-) дициановинильными электроноакцепторными группами и широким спектром электронодонорных заместителей с целью выявления взаимосвязи «структура – свойство» и последующего рационального практического применения. Все вышесказанное определяет безусловную **актуальность** Ю. Н. Лупоносова.

Диссертационная работа в виде научного доклада соответствует формальным требованиям, предъявляемым к работам подобного уровня (ГОСТ Р 7.0.11-2011). Она содержит: введение; основное содержание; заключение; выводы список цитированной литературы и список работ, опубликованных автором по теме диссертации. Работа изложена на 75 страницах и включает 12 таблиц и 40 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 20 наименований работ зарубежных авторов.

В обстоятельном введении отражены все обязательные пункты: четко обоснована актуальность исследования и степень разработанности избранной темы; сформулированы цели и задачи работы; дана оценка научной и теоретической новизне; отмечена практическая значимость полученных результатов; обозначены применявшиеся методология и методы исследования; предложенные положения, выносимые на защиту, отражают суть выполненной работы и полностью отвечают целям и задачам

диссертационного исследования; отмечен личный вклад соискателя и приведен список конференций, на которых были представлены основные результаты.

На основании тщательно проработанной актуальности и степени проработанности данной темы, а также с учетом достижений лаборатории, где работает автор, *цели* диссертационной работы были сформулированы следующим образом:

- разработка новых донорно-акцепторных производных олиготиофенов различного химического строения, обладающих повышенной стабильностью, ценным комплексом физико-химических и оптических свойств;
- изучение взаимосвязи «структура – свойство» для полученных соединений;
- оценка потенциала их применения в различных оптоэлектронных устройствах и поиск новых областей их использования.

Для достижения поставленных целей автором работы решались следующие *задачи*:

- разработка эффективной стратегии молекулярного дизайна и универсальной схемы синтеза новых донорно-акцепторных производных олиготиофенов с дициановинильной группой, обладающих высокой термической и электрохимической стабильностью и повышенной растворимостью в органических растворителях;
- синтез широкого ряда новых донорно-акцепторных олиготиофенов с дициановинильными группами, отличающихся друг от друга длиной сопряжения олиготиофенового спейсера, типом заместителя при дициановинильном фрагменте, длиной алкильных групп, молекулярной топологией и природой центрального электронодонорного фрагмента;
- исследование влияния различных параметров химического строения полученных олигомеров на их растворимость, оптические, электрохимические и термические свойства;
- синтез аналогов полученных олигомеров с различными электроноакцепторными группами, изучение и сравнение их свойств;
- оценка возможности практического использования синтезированных олигомеров в качестве функциональных материалов в различных оптоэлектронных устройствах и поиск новых областей их применения.

Для достижения целей и решения поставленных задач автором работы использован комплексный подход к созданию универсальной синтетической платформы построения замещенных олиготиофенов с широким спектром донорных и акцепторных заместителей. А именно, синтез борорганических производных олиготиофеновых кеталей (I стадия), синтез бромпроизводных электронодонорных фрагментов системы (II стадия) и синтез целевых пуш-пульных олигомеров (III стадия), содержащих алкил-, фенил- или пара-фторфенил-дициановинильную электроноакцепторную группу.

Методология исследования включала все необходимые в современной органической химии синтетические и аналитические процедуры. В частности, установление состава и структуры соединений, а также контроль за протеканием реакции осуществлены с широким использованием аналитических методов, таких как: спектроскопия ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{29}Si), ИК-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, тонкослойная и гель-проникающая хроматография, элементный анализ и рентгеноструктурные исследования. Термические, фотофизические и электрохимические свойства синтезированных молекул были исследованы с применением широкого арсенала физико-химических методов: термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная спектроскопия поглощения и испускания, циклическая вольтамперометрия, измерение подвижности зарядов методом тока, ограниченного пространственным зарядом, рентгеноструктурный анализ, оптическая и атомно-силовая микроскопия, а также проанализированы квантово-химическими расчетами. Таким образом, *достоверность полученных результатов и степень обоснованности выводов* не вызывают сомнений.

Основные научно-практические достижения данной диссертации кратко могут быть выражены следующим образом. В ходе диссертационного исследования Лупоносова Ю.Н. систематически исследованы синтетические подходы к широкому кругу новых пуш-пульных систем на основе олиготиофенов. В результате разработаны новые методы синтеза большого набора π -сопряженных линейных, Т-образных и "разветвленных" пуш-пульных систем. Досконально изучено влияние каждого элемента системы (тиофенового π -линекра, электродонорного и электроноакцепторного фрагментов) на ее растворимость, термические, оптические, фотофизические и фотовольтаические свойства.

На основе систематического анализа выявлены факторы, позволяющие собирать высокоэффективные органические солнечные батареи, фотодетекторы, светодиоды и преобразователи солнечного света.

Отдельно хотел бы отметить наиболее понравившиеся достижения работы. Выбор объектов для первоначального исследования проведен методически четко и грамотно: автор использовал коммерчески доступные исходные реагенты – трифениламин, метиловый эфир антраниловой кислоты, 5-бромизотин и производные тиофена, позволяющие через последовательные стадии бромирования, литиирования и кросс-сочетания выйти на широкий спектр интересных олигомерных и полициклических структур (Рисунок 4).

Не менее захватывающим выглядит раздел с синтезом целевых звездообразных и линейных олигомеров (Рисунки 5 и 6), содержащих замещенные дицианивинильные группы. Невозможно также не отметить прекрасное оформление диссертации и грамотное обозначение описываемых продуктов через удобные условные сокращения.

Диссертация оформлена в виде научного доклада, подготовленного на основе совокупности опубликованных за последние 10 лет соискателем работ: 2 обзоров, 54 высокорейтинговых статей, опубликованных в журналах из перечня научных изданий ВАК РФ и 6 патентах. Стоит отметить, что 40 публикаций из этого перечня опубликованы в научных журналах, индексируемых международными базами данных из первого квартиля.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации и публикаций исследования Лупоносова Ю.Н. можно заявить, что все *поставленные задачи выполнены*, соответственно, *цели достигнуты*.

Автором диссертации решена научная проблема, имеющая важное социально-экономическое значение – создание новых синтетических подходов широкому кругу донорно-акцепторных олигоптофеновых систем с широким спектром возможного практического применения для создания устройств органической электроники, а также светопреобразующих материалов для медицины и сельского хозяйства. Важнейшим достижением настоящей работы является систематическое изучение зависимости «структура – свойство» получаемых систем, открывающие пути для целевого синтеза подобного рода структур и тонкой настройки их растворимости, термических, фотофизических и фотовольтаических свойств.

При тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний:

1. Для проведения финальной стадии получения целевых донорно-акцепторных олигоптофеновых систем (например, Рисунки 5 и 7) с концевыми арилдициановинильными заместителями автором была использована конденсация Кнёвенагеля с малонитрилам в условиях активации микроволновым излучением длительностью до 30 часов. Так ли необходимо использовать микроволновый реактор в течение такого долгого периода протекания процесса? Почему не применяли обычное кипячение, ведь температура реакции указана 115 °С – температура кипения пиридина?

2. На странице 20 диссертант пишет, что для олигомеров **TPA-(2T-DCV-Alk)₃** значение ширины запрещенной зоны (E_g^{EC}) ниже, чем для соответствующего производного с незамещенной DCV группой. Однако из рисунка 10в следует совершенно противоположная ситуация. Это опечатка? На странице 22 автор опять указывает, что «по сравнению с модельным **DTS-Oct-(2T-DCV)₂**, олигомеры с Alk-DCV группами имеют несколько меньшие значения ширины запрещенной зоны». Однако из данных Таблицы 2 следует, что E_g^{EC} для **DTS-Oct-(2T-DCV)₂** составляет 1,87 эВ, а для олигомеров с Alk-DCV группами она лежит в диапазоне 1,92–1,95 эВ? На странице 25 имеет место то же замечание. Написано, что соединение **TPA-(2T-DCV-Hex)₃** отличается от своих аналогов тем, что

имеет наименьшую ширину запрещенной зоны, тогда как на рисунке 15г его значение (1,89 эВ) наибольшее из четырех представленных на диаграмме?

Высказанные замечания имеют частный характер, полностью компенсируются хорошим научным стилем изложения материала и не влияют на высокую оценку диссертационной работы, вносящей существенный вклад в развитие науки и технологий в таких областях как сопряженные олигомеры донорно-акцепторного строения, органическая и гибридная оптоэлектроника. Таким образом, представленная диссертационная работа в виде научного доклада Лупоносова Юрия Николаевича “Донорно-акцепторные производные олиготиофенов для органической оптоэлектроники”, 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. (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 20.03.2021 №426), а ее автор Лупоносов Ю.Н. безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

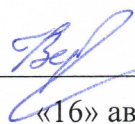
Официальный оппонент:

Вербицкий Егор Владимирович

Доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), Профессор РАН,

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Пастовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)

E-mail: verbitsky@ios.uran.ru; тел.: +7 (343) 369-30-58

 (подпись)
«16» августа 2022 г.

Почтовый адрес: 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22 / ул. Академическая, д. 20.

Телефон: +7 (343) 369-30-58

Адрес электронной почты: admin@ios.uran.ru

Сайт организации: <https://www.ios.uran.ru>

Подпись Вербицкого Е.В. заверяю,

Ученый секретарь ИОС УрО РАН

к.т.н. Ольга Васильевна Красникова



«16» августа 2022 г.