

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного Учреждения Российской академии
наук Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
д.х.н. А.В. Якиманский



"05" сентября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Диссертационная работа Лупоносова Ю.Н. разработке методов синтеза новых донорно-акцепторных сопряженных молекулярных систем, которые широко востребованы в качестве функциональных материалов в современных устройствах оптоэлектроники и фотоники. Одним из важных классов таких устройств являются органические фотоэлементы, позволяющие эффективно преобразовывать энергию солнечного света в электричество. Необходимость разработки таких устройств и повышения их коэффициента полезного действия (КПД) очевидна и связана со все возрастающими потребностями повышения эффективности различных производств, обслуживания домохозяйств и внедрения новых экономических источников энергии, альтернативных ископаемому топливу. Поэтому актуальность и своевременность диссертации Лупоносова Ю.Н. не вызывают сомнения.

Необходимо отметить, что перед диссертантом стояла сложная задача выбора наиболее перспективных объектов исследования, поскольку к настоящему времени известно огромное число сопряженных донорно-акцепторных молекулярных систем. При этом самое пристальное внимание необходимо уделять стабильности разрабатываемых материалов, поскольку она определяет долговечность устройств органической электроники, и, следовательно, экономическую целесообразность их разработки. В качестве таких объектов автором выбраны сопряженные олигомеры с дициановинильной группой, что обусловлено, прежде всего, доступностью и низкой стоимостью применяемого для их синтеза малонитрила. Такие соединения были известны на момент постановки диссертационной работы Лупоносова Ю.Н., но им был присущ ряд

недостатков (недостаточно высокая для ряда применений электрохимическая и термическая стабильность, низкая растворимость в органических растворителях), на разработке подходов к устранению которых и были сосредоточены основные усилия автора.

При выполнении диссертационной работы Лупоносовым Ю.Н. был получен ряд новых результатов, имеющих как высокую научно-фундаментальную значимость, так и значительный потенциал практической реализации. К ним относится, в первую очередь, разработанный автором молекулярный дизайн и универсальная схема синтеза нового класса донорно-акцепторных олиготиофенов с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами. Научная значимость и новизна этой задачи связана с тем, что с целью повышения стабильности и растворимости синтезируемых олиготиофенов в обычно применяемой для их синтеза конденсации Кнёвенагеля малонитрила с карбонил-содержащими прекурсорами в качестве последних используются не альдегиды, для которых условия реакции хорошо изучены и известны, а многофункциональные и зачастую стерически затрудненные кетоны, для которых поиск оптимальных условий реакции является весьма сложной задачей. Разработанная автором схема синтеза, убедительно продемонстрированная на примере получения звездообразных олиготиофенов на основе трифениламина с алкилдициановинильными (Alk-DCV) группами, включает три основных этапа: синтез борорганических производных олиготиофеновых кеталей (I этап), синтез бромпроизводных электронодонорных центров (II этап) и синтез целевых донорно-акцепторных олигомеров (III этап). Универсальность разработанной схемы синтеза доказана ее успешным применением также и для синтеза широкого ряда донорно-акцепторных производных олиготиофенов звездообразного и линейного строения с концевыми фенил-дициановинильными (Ph-DCV) и *n*-фторфенил (FPh-DCV) группами. Необходимо отметить достигнутую автором высокую степень чистоты полученных соединений (>99.9%), химическое строение которых доказано комплексом современных физико-химических методов анализа, включающим тонкослойную и гель-проникающую хроматографию, ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР-спектроскопию, ИК-Фурье спектроскопию, элементный анализ и масс-спектрометрию.

Поскольку свойства синтезированных соединений критически важны для определения возможности их использования в устройствах молекулярной электроники автором было изучено влияние различных параметров химической структуры (длина алкильных групп, тип заместителя при дициановинильном фрагменте, длина сопряжения олиготиофенового π -спейсера между электронодонорным и электроноакцепторным

фрагментами, молекулярная топология и природа центрального электронодонорного фрагмента) на их растворимость, термические, оптические и электрохимические свойства. Впервые было показано, что изменение данных параметров не только значительно влияет на свойства конечных материалов, но и выходные параметры фотовольтаических устройств на их основе. Например, увеличение длины алкильного заместителя при дициановинильной группе в донорно-акцепторных олигомерах приводит к возрастанию растворимости, снижению температур стеклования и плавления, уменьшению батохромного сдвига спектров поглощения в тонких пленках по сравнению с растворами. Исследования электрохимических свойств серии олигомеров на основе трифениламина (ТРА) в качестве электронодонорного центра показало, что все соединения с различной длиной алкильного заместителя имеют близкие значения энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО).

Также важным результатом этой части работы Лупоносова Ю.Н., имеющим как научную, так и практическую ценность, является тот установленный им факт, что замена алкильного заместителя в дициановинильной группе на *n*-фторфенильный приводит к получению олигомеров с рекордно высокой термостойкостью как на воздухе, так и в инертной атмосфере. Кроме того, замена протона в дициановинильной группе на алкильный, фенильный или *n*-фторфенильный заместители приводит к увеличению электрохимической стабильности соответствующих донорно-акцепторных олигодиофенов, что проявляется в изменении характера процесса электрохимического восстановления с одностадийного необратимого на двухстадийный с полностью обратимой первой и квазиобратимой второй стадией. Кроме того, было показано, что изменение длины олигодиофенового спейсера является эффективным инструментом для настройки растворимости, энергий ВЗМО уровней, ширины запрещенной зоны, фазового поведения, оптических и фотофизических свойств донорно-акцепторных олигомеров.

Важным аспектом диссертационной работы Лупоносова Ю.Н. является анализ влияния молекулярной топологии синтезированных линейных и звездообразных донорно-акцепторных олигодиофенов на их функциональные свойства. Автор показал, что симметричное строение молекул олигомеров обеих этих топологий позволяет получать материалы с меньшей шириной запрещенной зоны и более высокой термической стабильностью по сравнению с несимметричными олигомерами. В то же время, последние отличаются относительно более простым синтезом и большей длиной диффузии экситонов, которая важна для применений в качестве функциональных материалов в органических фотоэлементах. В сочетании с возможностью вакуумного напыления, такие преимущества делают указанные несимметричные донорно-акцепторные олигодиофены

перспективными для последующей коммерциализации устройств органической электроники на их основе.

Наряду с молекулярной топологией, автором было найдено, что заметное влияние на фотофизические свойства синтезированных донорно-акцепторных олиготиофенов оказывает природа электронодонорного центра. В работе показано, что увеличение электронодонорной способности этого центра при переходе от карбазольной к метокси-замещенной трифениламиновой структуре приводит к закономерному повышению энергии ВЗМО, что при почти неизменном положении низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) приводит к сужению запрещенной зоны и сдвигу спектров поглощения в длинноволновую область. С другой стороны, проведенное в диссертационной работе Лупоносова Ю.Н. варьирование природы концевой электроноакцепторной группы позволяет настраивать спектры поглощения и излучения света за счет изменения уровня НСМО.

Говоря о практической значимости диссертации Лупоносова Ю.Н. необходимо отметить, что ряд синтезированных им соединений проявляет весьма высокий уровень свойств в устройствах органической электроники, в частности, в органических фотоэлементах на основе олигомеров с Alk-DCV группами в качестве донорных материалов в смеси с PC₇₁BM в качестве акцептора. Так, было показано, что замена протона в дициановинильной группе на метильную группу приводит к повышению КПД этих устройств более чем в два раза для олигомеров звездообразного строения и в четыре раза для линейных донорно-акцепторных олиготиофенов. Была определена оптимальная длина сопряженного олиготиофенового π -спейсера в донорно-акцепторных олигомерах, которая оказалась равной двум или трем сопряженным тиофеновым звеньям. При этом для тертиофеновых олигомеров fTPA-(3TDCV-Hex)₃, с гексильным заместителем в дициановинильной группе и электронодонорным центром акридиновой природы было достигнуто значение КПД, равное 6.14%, что является одним из самых высоких значений для органических фотоэлементов на основе звездообразных донорных соединений и фуллереновых акцепторных материалов.

В работе диссертантом успешно продемонстрированы и другие возможности практического использования синтезированных соединений. Например, в таких достаточно известных направлениях, как недопированные дырочно-транспортные слои в перовскитных солнечных батареях, где показана сравнимая с рекордным уровнем эффективность или фотолюминесцентных материалах с излучением света во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазонах с большим Стоксовым сдвигом и высоким квантовым выходом фотолюминесценции в твердом виде и полимерной матрице. Автором

также предложены новые направления использования донорно-акцепторных олигомеров: в однокомпонентных фотодетекторах, искусственных фоторецепторах сетчатки глаза человека, электролюминесцентных допантов для перовскитных солнечных батарей и создания фотобиомодулирующих полимерных нетканых покрытий для растениеводства.

Диссертация оформлена в виде научного доклада, подготовленного на основе совокупности опубликованных за последние 10 лет соискателем работ: 6 патентов и 56 статей, причем 40 статей опубликованы в научных журналах, индексируемых международными базами данных из первого квартала. Стоит также отметить высокий уровень апробации полученных диссертантом результатов не только путем их публикаций в журналах, но и активным личным выступлением на профильных международных и всероссийских конференциях с докладами самого уровня, включая приглашенные и пленарные. Немаловажным можно считать и тот факт, что ключевые результаты данной диссертационной работы были отмечены Премией Правительства Москвы молодым учёным за 2016 год в номинации "Химия и науки о материалах" (за разработку нового класса донорно-акцепторных молекул для органической электроники – сопряжённых олигомеров с алкилдициановинильными заместителями) и премией имени К.А. Андрианова на «Первом всероссийском открытом конкурсе научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров “ИНЭОС OPEN 2015” (работа «Донорно- акцепторные олигомеры для органической фотовольтаики: дизайн, синтез и свойства»).

Основные научные результаты, представленные в диссертации, получены автором впервые и, как следует из вышеизложенного имеют высокий потенциал практического применения. Поэтому научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Лупоносова Ю.Н. также несомненны.

По диссертационной работе Лупоносова Ю.Н. можно сделать следующие замечания.

1. На стр. 23 автор указывает, что «В качестве объекта сравнения среди соединений с Alk-DCV группами был выбран олигомер с гексильным заместителем (ТРА-(2Т-DCV-Нех)3), поскольку, с одной стороны, такая длина является некой средней, а, с другой стороны, в таком случае число атомов углерода в алифатическом заместителе совпадает с фенильными и п-фторфенильными заместителями, делая данное сравнение более корректным». Это спорное утверждение, так как по своим стericким характеристикам гексильная и фенильная группы отличаются довольно сильно.

2. Чем обусловлен выбор п-фторфенильного заместителя в электроноакцепторной группе (стр. 23)? Почему не выбрали, например, п-цианофенил?
3. На стр. 25 автор пишет: «Несколько удивительным является дальнейший рост растворимости в 1.5-2 раза при переходе к соединениям с фенил- и п-фторфенильными заместителями, поскольку ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃ и ТРА-(2Т-DCV-PhF)₃ не содержат в своей структуре никаких сольбилизирующих алифатических групп». Если речь идет о растворимости в о-дихлорбензоле, то межмолекулярные взаимодействия молекул растворителя с фенилом и п-фторфенилом будут сильнее, чем с гексилем, поэтому в данных по растворимости нет ничего необычного.
4. Непонятно, почему для обоснования выбора фенильной группы соединения ТРА-(2Т-DCV-Ph)₃ на рисунке 14в приводится рассчитанная структура молекулярной орбитали LUMO+1, а не граничных орбиталей.
5. При обсуждении данных таблицы 10 желательно было бы объяснить, почему КПД органических фотоэлементов на основе соединений с двумя тиофеновыми фрагментами падает в последовательности ТАТ-(2Т-DCV-Нex)₃>ТРА-(2Т-DCV-Нex)₃>fТРА-(2Т-DCV-Нex)₃, а для соединений с тремя тиофеновыми фрагментами наблюдается другая последовательность (fТРА-(3Т-DCV-Нex)₃>ТАТ-(3Т-DCV-Нex)₃>ТРА-(3Т-DCV-Нex)₃), а также почему величина μ_h наибольшая для fТРА-(3Т-DCV-Нex)₃, но наименьшая для fТРА-(2Т-DCV-Нex)₃.
6. Вопреки утверждению автора на стр. 51, бензальдегид и мезитилен являются весьма токсичными веществами, которые нельзя отнести к «зеленым» растворителям только потому, что они не содержат хлора.

Необходимо подчеркнуть, что все сделанные замечания и заданные вопросы являются естественными, носят дискуссионный характер, не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации и не влияют на общую высокую оценку работы.

Заключение по работе

В диссертационной работе соискателя Лупоносова Ю.Н. получены результаты, имеющие большое значение для развития 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 полностью 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. заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

Диссертационная работа Лупоносова Ю.Н. «Донорно-акцепторные производные олиготиофенов для органической оптоэлектроники» обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на расширенном семинаре химического отдела ИВС РАН 17 июня 2022 г. (протокол № 6).

Ведущий научный сотрудник Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН, доктор химических наук



/Гойхман Михаил Яковлевич/

Тел. +7-812-3235025

E-mail: goikhman@hq.macro.ru

Подпись Гойхмана Михаил Яковлевича заверяю:

Ученый секретарь ИВС РАН

Кандидат химических наук



/Суркис Юлия Олеговна/

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН)

Адрес: 199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр., д. 31

Тел.: +7(812) 323-7407

E-mail: imc@hq.macro.ru

Web-site: www.macro.ru