

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 В ВИДЕ НАУЧНОГО ДОКЛАДА НА  
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от «29» сентября 2022 г. № 13

О присуждении Лупоносову Юрию Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация в виде научного доклада «Донорно-акцепторные производные олиготиофенов для органической оптоэлектроники» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 23 июня 2022 года, протокол № 10, 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 (ИСПМ РАН), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Лупоносов Юрий Николаевич 1983 г.р., в 2006 г. окончил Липецкий государственный педагогический университет. С 2006 по 2009 год проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Степень кандидата химических наук получил в 2009 году. В настоящее время работает в должности ведущего научного сотрудника и руководит Лабораторией полимерных солнечных батарей в ИСПМ РАН. Является автором 12 патентов и более 90 статей в журналах, индексируемых в международных базах данных «Scopus» и «Web of Science».

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники 29 июня 2021 г.

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

**Официальные оппоненты:**

**Вербицкий Егор Владимирович**, доктор химических наук, профессор РАН, директор ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург;

**Годовский Дмитрий Юльевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва;

**Соловьёва Анна Борисовна**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории модифицированных полимерных систем ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация:**

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (ИВС РАН) в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., ведущим научным сотрудником Лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред Гойхманом Михаилом Яковлевичем, и утвержденном директором ИВС РАН, д.х.н. Якиманским Александром Вадимовичем, отмечает, что результаты, полученные в диссертационной работе Лупоносова Юрия Николаевича имеют большое значение для развития науки и технологий в таких областях, как сопряженные олигомеры донорно-акцепторного строения, органическая и гибридная оптоэлектроника. Работа посвящена разработке методов синтеза новых донорно-акцепторных сопряженных молекулярных систем, которые широко востребованы в качестве функциональных материалов в современных устройствах органической оптоэлектроники. Актуальность и своевременность диссертации Лупоносова Ю.Н. не вызывает сомнения, т.к. в настоящее время в связи с возрастающими потребностями повышения эффективности производств очевидна

необходимость разработки органических фотоэлементов, позволяющих эффективно преобразовывать энергию солнечного света в электричество.

Необходимо отметить, что перед диссертантом стояла сложная задача выбора наиболее перспективных объектов исследования, т.к. в настоящее время известно огромное количество подобных молекулярных систем. В качестве таких объектов автором выбраны сопряженные олигомеры с дициановинильной группой, что обусловлено доступностью и низкой стоимостью применяемого для их синтеза малонитрила. Такие соединения были известны, но основные усилия диссертанта были сосредоточены на разработке подходов к устранению их недостатков (недостаточно высокая электрохимическая и термическая стабильность, низкая растворимость в органических растворителях).

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 *p*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами. Научная значимость и новизна этой задачи связана с тем, что с целью повышения стабильности и растворимости синтезируемых олиготиофенов в качестве применяемой для их синтеза конденсации Кнёвенагеля малонитрила с карбонил-содержащими прекурсорами в качестве последних используются не альдегиды, а многофункциональные и стерически затрудненные кетоны, для которых поиск оптимальных условий реакции является весьма сложной задачей. Универсальность разработанной схемы синтеза доказана ее успешным применением для синтеза широкого ряда донорно-акцепторных производных олиготиофенов звездообразного и линейного строения с концевыми фенил- и *p*-фторфенилдициановинильными группами.

В работе автором было изучено влияние различных параметров химической структуры синтезированных молекул 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. Также важным результатом работы Лупоносова Ю.Н., имеющим как научную, так и практическую ценность, является тот 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 *p*-фторфенильный заместители приводит к увеличению электрохимической стабильности соответствующих донорно-акцепторных олигоптофиенов.

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, что в сочетании с возможностью вакуумного напыления делают указанные несимметричные донорно-акцепторные олигоптофиены перспективными для последующей коммерциализации устройств органической электроники на их основе.

Говоря о практической значимости диссертации Лупоносова Ю.Н. необходимо отметить, что ряд синтезированных им соединений проявляет весьма высокий уровень свойств в устройствах органической электроники. 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. 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 квартиля.

В отзыве ведущей организации высказаны 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 (TPA-(2T-DCV-Hex)<sub>3</sub>), 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 стерическим 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 TPA-(2T-DCV-Ph)<sub>3</sub> и TPA-(2T-DCV-PhF)<sub>3</sub> 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 гексилом, поэтому в данных по растворимости нет ничего необычного.

4. Непонятно, почему для обоснования выбора фенильной группы соединения TPA-(2T-DCV-Ph)<sub>3</sub> 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 TAT-(2T-DCV-Hex)<sub>3</sub>>TPA-(2T-DCV-Hex)<sub>3</sub>>fTPA-(2T-DCV-Hex)<sub>3</sub>, а для соединений с тремя тиофеновыми фрагментами наблюдается другая последовательность (fTPA-(3T-DCV-Hex)<sub>3</sub>>TAT-(3T-DCV-Hex)<sub>3</sub>>TPA-(3T-DCV-Hex)<sub>3</sub>), а также почему величина  $\mu_h$  наибольшая для fTPA-(3T-DCV-Hex)<sub>3</sub>, но наименьшая для fTPA-

(2Т-DCV-Нех)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.

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.

На диссертацию поступили положительные отзывы:

1. Отзыв д.х.н., член-корр. РАН, профессора руководителя Центра фотохимии РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН Громова Сергея Пантелеймоновича положительный, замечаний не содержит.

2. Отзыв д.х.н., профессора кафедры органической химии ФГАУО ВО «Пермского государственного национального исследовательского университета» Абашева Георгия Георгиевича положительный. Содержит небольшое замечание:

К сожалению, из-за формы защиты в виде научного доклада в представленной работе содержится очень маленький литературный обзор, что конечно, несколько не умаляет достоинств работы.

3. Отзыв к.х.н., заведующего лабораторией органической электроники ФГБУН «Новосибирского института органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН» Казанцева Максима Сергеевича и д.ф.-м.н., профессора, директора ФГБУН «Новосибирского института органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН» Багрянской Елены Григорьевны

положительный. Содержит одно замечание:

Отсутствие детального обсуждения кристаллической упаковки модельных соединений и, соответственно, транспорта зарядов в полевых устройствах на основе исследуемых соединений.

4. Отзыв д.ф.-м.н., заведующего лабораторией фотоники наноразмерных структур Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН Разумова Владимира Федоровича положительный. Содержит небольшое замечание:

Среди исследованных в диссертации донорно-акцепторных олигомеров есть соединение (шифр DCVInd), обладающее квантовым выходом 26% со спектром излучения до 800 нм. Примечательно, что эти соединения обладают аномально большой величиной стоксового сдвига в пределах 3000-4000 см<sup>-1</sup>. По-видимому, это связано со значительной структурной перестройкой молекул в возбужденном состоянии, однако, к сожалению, этот вопрос в диссертации не обсуждается совсем.

5. Отзыв д.х.н., член-корр. РАН главного научного сотрудника Химического факультета ФГБУН Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Бобровского Алексея Юрьевича полностью положительный, замечаний не содержит.

6. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории полисераазотистых гетероциклов ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Князевой Екатерины Александровны и д.х.н., профессора, заведующего лабораторией полисераазотистых гетероциклов ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Ракитина Олега Алексеевича полностью положительный, замечаний не содержит.

7. Отзыв д.х.н., член-корр. РАН, заведующего кафедрой Наноматериалов факультета Наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Гудилина Евгения Алевсеевича и к.х.н., заведующего лабораторией Новых материалов для солнечной энергетики факультета Наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова Тарасова Алексея Борисовича полностью положительный, замечаний не содержит.

8. Отзыв д.х.н., главного научного сотрудника, заведующей лабораторией функциональных материалов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанского научного центра РАН Балакиной Марины Юрьевны полностью положительный, замечаний не содержит.

Диссертационная работа Лупоносова Юрия Николаевича оформлена в виде научного доклада, подготовленного по совокупности ранее опубликованных соискателем за последние 10 лет работ: 5 патентов, 1 опубликованная заявка на патент и 56 статей, 40 из которых в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и входящих в первый квартиль, в которых подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Результаты работы были представлены на 35 всероссийских и международных конференциях по органической электронике, фотонике, фотовольтаике и опубликованы в виде тезисов докладов.

#### **Наиболее значимые работы по теме диссертации:**

1. **Luponosov Yu. N.** Branched triphenylamine based oligomers for organic electronics / Yu. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, S. A. Ponomarenko // Polymer Science Series C.–2014.–Т. 56, № 4. – С. 105–135. *Q3*, IF = 1.041
2. Development of new methods in modern selective organic synthesis: preparation of functionalized molecules with atomic precision / V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // Russian Chemical Reviews. – 2014. – Т. 83, № 10, – С. 885–985. *Q1*, IF = 6.926
3. A solution-processable star-shaped molecule for high-performance organic solar cells via alkyl chain engineering and solvent additive / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, T. Ameri [et. al.] // Organic Electronics. – 2013. – Т. 14, № 1, – С. 219–229. *Q1*, IF = 3.721
4. A new dithienosilole-based oligothiophene with methyldicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells / **Yu.**



- N. Luponosov**, J. Min, T. Ameri [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2014. – T. 15, № 12, – C. 3800-3804. *QI*, IF = 3.721
5. Alkyl chain engineering of solution-processable star-shaped molecules for high-performance organic solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, A. Gerl [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4, № 5. – 1301234. *QI*, IF = 29.368
  6. Design of donor-acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics / S. A. Ponomarenko, **Yu. N. Luponosov**, J. Min [et. al.] // *Faraday Discussions*. – 2014. – T. 174. – C. 313-339. *QI*, IF = 4.008
  7. Interface design to improve the performance and stability of solution-processed small-molecule conventional solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, Z-G. Zhang [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4. – 1400816. *QI*, IF = 29.368
  8. Solubility based identification of green solvents for small molecule organic solar cells / I. Burgues-Ceballos, F. Machui, **Yu. N. Luponosov** [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – T. 24, №10. – C. 1449-1457. *QI*, IF = 18.808
  9. Ultrafast charge generation pathways in photovoltaic blends based on novel star-shaped conjugated molecules / O. V. Kozlov, **Yu. N. Luponosov**, S. A. Ponomarenko [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – T. 5. – 1401657. *QI*, IF = 29.368
  10. Effects of alkyl terminal chains on morphology, charge generation, transport, and recombination mechanisms in solution-processed small molecule bulk heterojunction solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, N. Gasparini [et. al.] // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – T. – 5. C. 1500386. *QI*, IF = 29.368
  11. Integrated molecular, morphological and interfacial engineering towards highly efficient and stable solution-processed small molecule solar cells / J. Min, **Yu. N. Luponosov**, N. Gasparini [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – T. 3. C. – 22695. *QI*, IF = 12.732

12. Effects of bridging atom and  $\pi$ -bridge length on physical and photovoltaic properties of A- $\pi$ -D- $\pi$ -A oligomers for solution-processed organic solar cells / Yu. N. Luponosov, J. Min, A.V. Bakirov [et. al.] // *Dyes and Pigments*. – 2015. – T. 122. – C. 213-223. *Q1*, IF = 4.889
13. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D- $\pi$ -A star-shaped small molecules / Yu. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2016. – T. 32. C. 157-168. *Q1*, IF = 3.721 (WoS, Scopus)
14. Fully solution-processed small molecule semitransparent solar cells: optimization of transparent cathode architecture and four absorbing layers / J. Min, C. Bronnbauer, Yu. N. Luponosov [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2016. – T. 26. – C. – 4543–4550. *Q1*, IF = 18.808
15. Star-shaped D- $\pi$ -A oligothiophenes with a tris(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties / Yu. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin [et. al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – T. 4. C. 7061-7076. *Q1*, IF = 7.393
16. Effects of bridging atom in donor units and nature of acceptor groups on physical and photovoltaic properties of A- $\pi$ -D- $\pi$ -A oligomers / J. Min, Yu. N. Luponosov, D. A. Khanin [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2018. – T. 55. – C. 42–49. *Q1*, IF = 3.721
17. Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D-p-A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics // Yu. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2017. T. 51. – C. 180–189. *Q1*, IF = 3.721
18. Simple donor-acceptor molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics // O. V. Kozlov, Yu. N. Luponosov, A. N. Solodukhin [et. al.] // *Organic Electronics*. – 2018. T. 53. C. 185–190. *Q1*, IF = 3.721
19. Effect of branching on the physical and photovoltaic properties of donor-acceptor oligomers based on triphenylamine / A. N. Solodukhin, Yu. N. Luponosov, A. L. Mannanov [et. al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – T. 29. C. 385–387. *Q3*, IF = 1.786

20. *p*-Fluorophenyldicyanovinyl as electron-withdrawing group for highly soluble and thermally stable donor-acceptor small molecules / D. O. Balakirev, **Yu. N. Luponosov**, A. L. Mannanov [et. al]. // Journal of Photonics for Energy. – 2018. T. 8. – 044002. *Q3*, IF = 1.836
21. Perovskite white light-emitting diodes based on a molecular blend perovskite emissive layer / C. Y. Chang, A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Journal of Materials Chemistry C. – 2019. T. 7. C. 8634–8642. *Q1*, IF = 7.393
22. Charge photogeneration and recombination in single-material organic solar cells and photodetectors based on conjugated star-shaped donor-acceptor oligomers / A. L. Mannanov, P. S. Savchenko, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Organic Electronics. – 2020. – T. 78. – 105588. *Q1*, IF = 3.721
23. Star-shaped benzotriindole-based donor-acceptor molecules: synthesis, properties and application in bulk heterojunction and single-material organic solar cells / D.O. Balakirev, **Yu. N. Luponosov**, A.L. Mannanov [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. – T. 181. – 108523. *Q1*, IF = 4.889
24. Effect of fused triphenylamine core in star-shaped donor- $\pi$ -acceptor molecules on their physicochemical properties and performance in bulk heterojunction organic solar cells / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al] // Dyes and Pigments. – 2020. T. 177. – 108260. *Q1*, IF = 4.889
25. Pixelated full-colour small molecule semiconductor devices towards artificial retinas / M. Skhunov, A.N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – T. 9. – C. 5858-5867. *Q1*, IF = 7.393
26. Effects of electron-withdrawing group and  $\pi$ -conjugation length in donor-acceptor oligothiophenes on their properties and performance in non-fullerene organic solar cells / N. K. Kalinichenko, D. O. Balakirev, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // Dyes and Pigments. – 2021. – T. 194. – 109592. *Q1*, IF = 4.889
27. Branching core effect in D- $\pi$ -A star-shaped small molecules on their properties and performance in single-component and bulk-heterojunction

- organic solar cells / A. N. Solodukhin, **Yu. N. Luponosov**, A. L. Mannanov [et. al] // *Energies*. – 2021. – Т. 14. С. 3596. *Q1*, IF = 3.004
28. Effect of oligothiophene  $\pi$ -bridge length in D- $\pi$ -A star-shaped small molecules on properties and photovoltaic performance in single-component and bulk-heterojunction organic solar cells and photodetectors / **Yu. N. Luponosov**, A. N. Solodukhin, A. L. Mannanov [et. al] // *Materials Today Energy*. – 2021. – Т. 22. – 100863. *Q1*, IF = 7.311
29. Luminescence of agrotextile based on red-emitting organic luminophore and polypropylene spunbond enhances the growth and photosynthesis of cabbage and lettuce / R. Khramov, A. Kosobryukhov, **Yu. Luponosov** [et. al] // *Frontiers in Plant Science*. – 2022. – Т. 13. – 827679. *Q1*, IF = 5.753
30. Design principles for organic small molecule hole-transport materials for perovskite solar cells: film morphology matters / A. F. Latypova, N. A. Emelianov, **Yu. N. Luponosov** [et. al] // *ACS Applied Energy Materials* 2022. – Т. 5. – 5395-5403. *Q1*, IF = 6.024
31. Патент № 2624820 Российская Федерация, МПК: B82B1/00; C08G77/00, C07D495/00 (RU); C08G77/60 (RU); C09K11/06 (RU); H01L51/00 (RU). Донорно-акцепторные сопряженные молекулы и способ их получения: № 2014127758 : заявл. 09.07.2014: опубл. 07.07.2017 / **Лупоносв Ю.Н.**, Пономаренко С.А. - 26 с. : ил.
32. Патент № 2667362 Российская Федерация, МПК: C07D333/00, C07D333/10 (EP, RU); C09K9/02 (EP). Донорно-акцепторные олигомеры с фенилдициановинильными заместителями на основе трифениламина и способ их получения: № 2015133973 (A3) RU2667362 (C2) WO2017026917 (A1) WO2017026917 (A8) : заявл. 13.08.2015: опубл. 19.09.2018 / **Лупоносв Ю.Н.**, Солодухин А.Н., Пономаренко С.А. - 3 с. : ил.
33. Патент № 2694209 Российская Федерация, МПК: C07D 333/00 (2006.01). Донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина с *n*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными заместителями и способ их получения: № RU2017106018 (A3), RU2694209 (C2) WO2018156046 (A1) :

заявл. 22.02.2017: опубл. 09.07.2019 / **Лупоносов Ю.Н.**, Балакирев Д.О., Пономаренко С.А. - 3 с. : ил.

Диссертационная работа является развитием систематических исследований по тематике новых сопряженных олигомерных и полимерных соединений для устройств органической электроники, выполняемых отделе органической электроники ИСПМ РАН.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств олигомерных и полимерных сопряженных систем, применяемых в качестве функциональных материалов для органической электроники и фотоники.

В диссертационной работе Лупоносова Юрия Николаевича разработана эффективная стратегия молекулярного дизайна и универсальная схема синтеза нового класса органических полупроводников и люминофоров – донорно-акцепторных (Д-А) производных олигоотиофенов с алкил-, фенил- и п-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами, обладающих сочетанием ценного комплекса оптических и электрических свойств, достаточной растворимостью, высокой электрохимической и термической стабильностью. Получен широкий ряд молекулярных систем разнообразного химического строения и топологии, перспективных для использования в различных областях органической и гибридной оптоэлектроники и фотоники.

**Актуальность темы** обусловлена тем, что проблема разработки стабильных полупроводниковых материалов на основе сопряженных органических молекул является одной из главных в области органической электроники, которая тормозит ее коммерциализацию и ограничивает масштаб возможного применения подобных соединений. С другой стороны, критически важным для развития этой области является выявление фундаментальных взаимосвязей между химической структурой олигомеров донорно-акцепторного строения, комплексом их свойств и выходными параметрами

оптоэлектронных устройств на их основе. Не менее актуальным является разработка новых эффективных схем синтеза подобных олигомеров и поиск новых областей их применения.

**Цель диссертационной работы** Лупоносов Ю.Н. заключалась в разработке новых Д-А производных олиготиофенов различного химического строения, обладающих повышенной стабильностью, ценным комплексом физико-химических и оптических свойств, изучении взаимосвязи структура – свойство для полученных соединений, оценке потенциала их применения в различных оптоэлектронных устройствах и поиске новых областей их использования.

**Научная новизна** полученных в ходе выполнения диссертационной работы результатов заключается в разработке эффективной стратегии молекулярного дизайна и универсальной схемы синтеза нового класса Д-А олигомеров – производных олиготиофенов разнообразного химического строения и топологии с концевыми алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными электроноакцепторными группами и различными электронодонорными центральными фрагментами, обладающих сочетанием уникального комплекса оптических и электрических свойств с высокой электрохимической и термической стабильностью. Продемонстрированы существенные преимущества разработанного нового класса олигомеров и выявлены основные взаимосвязи между их свойствами и такими элементами химической структуры как длина алкильного фрагмента и химическая природа концевого заместителя при дициановинильной группе, тип электронодонорного центра, длина олиготиофенового фрагмента и молекулярная топология. Впервые показано, что Д-А олигомеры с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами могут быть успешно использованы в качестве донорных фотоактивных материалов в органических фотоэлементах с объемным гетеропереходом в смеси с фуллереновым акцептором электронов с выходными характеристиками, заметно превосходящими по своим величинам их аналоги. Впервые выявлено, что наиболее перспективным для этих целей является использование Д-А олигомеров, имеющих фенильный или короткий алкильный заместитель при

DCV группе в сочетании с жестким центральным ЭД фрагментом и длиной сопряжения, соответствующей двум или трем олиготиофеновым фрагментам. Впервые продемонстрирована перспективность использования Д-А звездообразных олиготиофенов на основе трифениламина в однокомпонентных органических фотоэлементах и фотодетекторах. Впервые предложено использование Д-А олигомеров в качестве полноцветных искусственных аналогов фоторецепторов сетчатки глаза человека, полимерных нетканых светопреобразующих материалов для эффективной фотобиомодуляции роста зеленых и овощных культур растений и в качестве электролюминесцентных добавок к галогенидным перовскитным материалам.

**Теоретическая значимость работы** заключается в том, что выявленные основные фундаментальные взаимосвязи между различными элементами химической структуры Д-А производных олиготиофенов позволяют в определенной степени предсказывать и настраивать свойства подобных систем, а также конструировать органические полупроводниковые материалы с заранее заданными параметрами физико-химических свойств. Полученные в ходе исследования широкого ряда Д-А олигомеров знания о взаимосвязи их свойств и эффективности органических фотоэлементов могут быть использованы для направленного молекулярного дизайна новых высокоэффективных материалов для органической фотовольтаики.

**Практическая значимость**, в свою очередь, заключается в разработке эффективных и универсальных синтетических подходов к получению широкого ряда Д-А соединений, обладающих ценным комплексом свойств для применения в органической и гибридной оптоэлектронике и фотонике. В работе продемонстрирована возможность успешного применения ряда полученных соединений в качестве фотоактивных материалов в органических солнечных батареях и фотодетекторах; в качестве фотолуминесцентных материалов с высоким квантовым выходом, большим Стоксовым сдвигом и излучением как в видимом, так и ближнем инфракрасном диапазонах; в качестве электролюминесцентных и дырочно-транспортных материалов в гибридных устройствах; в медицине в качестве фоторецепторных материалов для восстановления функции сетчатки глаза; в растениеводстве в качестве

фотоактивных материалов в полимерном светопреобразующем агротекстиле для эффективной фотобиомодуляции роста зеленных и овощных культур растений.

**Достоверность результатов исследования** подтверждена использованием современных методов исследования, приборов и измерительных средств необходимой точности, воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах, а также были представлены на международных и всероссийских конференциях.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертационной работы самостоятельно выбрал направление исследования, сформулировал научные цели и задачи, разработал молекулярный дизайн и универсальную схему нового класса Д-А олиготиофенов с алкил-, фенил- и *n*-фторфенилдициановинильными ЭА группами, собственноручно синтезировал подавляющее большинство целевых соединений и прекурсоров, координировал изучение свойств полученных соединений, провел анализ и обобщил все экспериментальные результаты, полученные как соискателем лично, так и в соавторстве при выполнении под его непосредственным руководством работ в рамках различных проектов. Все ключевые экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Возможно ли масштабировать такую синтетическую схему? На сколько большие количества конечных веществ Вы можете получить?
2. В Ваших данных величина пробега экситона довольно большая. Это влияние упаковки или все же какое-то специфическое такое химическое взаимодействие молекул, которое позволяет получать такие величины?
3. При обработке Вашими соединениями спанбонда происходит его естественное удорожание. На сколько много? Сколько вещества



необходимо на обработку? В подобных бизнес схемах если появляется одна высоко затратная стадия, то производство может работать только в большом холдинге, иначе это становится невыгодно.

4. Некоторые из Ваших олигомеров могут использоваться как наполнители в полимерных матрицах. В каких именно матрицах они могут применяться?
5. В органической электронике важно соблюдение баланса между эффективностью и стоимостью. Вот применительно к Вашим молекулам можно ли сейчас начать производство устройств на их основе? Что может являться, своего рода, узким горлышком для внедрения в производство?

Соискатель Лупоносков Ю.Н. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. В диссертационной работе масштабирование проводилось, по разработанной схеме синтеза было получено более 100 г конечного соединения.
2. В данном случае однозначно сказать невозможно, так как оба этих фактора могут оказывать влияние на величину пробега экситона.
3. В нашем случае мы проводили оценку удорожания стоимости спанбонда, она увеличивается на несколько десятков рублей, но при этом увеличение урожайности способно окупить эти затраты.
4. Данные молекулы могут использоваться в качестве наполнителей в малополярных и полярных полимерных матрицах, таких как полистирол, полилактид, полиметилметакрилат и даже полиэтилентерефталат.
5. В настоящее время внедрению в производство мешает продолжающийся прогресс в этом научном направлении. При значительных затратах на внедрение в производство велика вероятность, что технология используемая для внедрения устареет, что сразу же сделает продукт неконкурентным. Узким горлышком

выступает также высокая стоимость и малая стабильность используемых материалов.

Исследование Лупоносова Ю.Н. выполнено на высоком профессиональном и научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области сопряженных донорно-акцепторных олигомеров в частности органических полупроводниковых материалов и сфер их применения в целом, а также в разработку современных устройств на их основе для ряда областей науки и техники.

Диссертационный совет считает, что диссертация в виде научного доклада Лупоносова Ю.Н. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации №426 от 20 марта 2021 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, оформленным в виде научного доклада. На заседании диссертационного совета, прошедшем 29 сентября 2022 г., принято решение присудить Лупоносову Юрию Николаевичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 15 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 15, «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,  
д.х.н.

Борщев Олег Валентинович

29.09.2022 г.