

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 НАУК

аттестационное дело № _____
дата защиты 27.04.2017 протокол № __7__

О присуждении Скоротецкому Максиму Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация в виде рукописи на тему «Синтез, свойства и применение новых олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн на основе производных фенилоксазолов» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите «16» февраля 2017 года, протокол № 2, диссертационным советом 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 Скоротецкий Максим Сергеевич 1990 г.р., в 2012 г окончил Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, 9) по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений». 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 Института 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:

Фисюк Александр Семенович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», г. Омск заведующий кафедрой органической химии ОмГУ, заведующий лабораторией органического синтеза,

Якиманский Александр Вадимович, доктор химических наук, ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН г. Санкт-Петербург, Лаборатория синтеза полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, заведующий лабораторией

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, г. Москва (заключение составлено доктором химических наук, профессором, заведующей Лабораторией синтеза полисопряженных систем ИНХС РАН Карпачевой Галиной Петровной и утверждено директором ИНХС РАН академиком РАН Хаджиевым Саламбеком Наировичем) в своем положительном заключении указала, что диссертационная работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в органическую химию, полимерную химию и науку о материалах. В диссертации решена важная научная задача, а именно, разработаны методы синтеза и получен ряд новых линейных и разветвленных кремнийорганических производных олигофенилоксазолов, обладающих свойством молекулярной антенны, и систематически изучены их оптические, термические и др. свойства в зависимости от строения цепи, числа и природы заместителей. Прделана гигантская синтетическая работа. Синтезировано и охарактеризовано более 50 модельных, олигомерных и полимерных соединений. В отзыве также содержится ряд замечаний:

1) В оглавлении раздел 3.4 называется «Электрохимические и оптические свойства». Однако и в тексте диссертации и в соответствующем разделе автореферата рассматриваться только оптические свойства синтезированных соединений и не

упоминается об электрохимических свойствах.

2) Рассматривая излучательные процессы, автор использует термины люминесценция и спектры люминесценции. С учетом очень малых времен жизни возбужденных состояний речь идет о высвечивании с синглетных возбужденных уровней. Поэтому более корректно было бы использовать термин флуоресценция.

3) Обсуждая результаты, приведенные на стр. 17 автореферата и в таблице 4 на стр. 145-146 диссертации, автор указывает, что наибольшей термоокислительной стабильностью характеризуется кристаллический олигомер $(\text{POPOP})\text{Si}_2(\text{PPO-Me})_6$ (455 °C), тогда как по данным таблицы наибольшей термоокислительной стабильностью характеризуется аморфный олигомер $(\text{POPOP})\text{Si}_2(3\text{Ph-Me}_3\text{-Me})_4$ (482 °C).

4) Рассуждая о кристалличности и аморфности синтезированных соединений, корректно использовать термин фазовое состояние, а не фазовое поведение.

5) В тексте диссертации имеются небрежности: повторы, несогласования, пропуски слов и т.д.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов:

- 1) Отзыв д.х.н., профессора, начальника сектора поисковых исследований в области элементоорганических соединений ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» Шелудякова Виктора Дмитриевича, полностью положительный.
- 2) Отзыв профессора Кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии, ведущего научного сотрудника Лаборатории полимеров и композиционных материалов Национального исследовательского Томского государственного университета, д.х.н. А.Г. Филимошкина, полностью положительный.
- 3) Отзыв профессора кафедры Химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.х.н., доцента Дятлова В.А., полностью положительный.
- 4) Отзыв заведующей лабораторией функциональных материалов ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г.н.с., д.х.н., Балакиной М.Ю., полностью положительный.
- 5) Отзыв заведующего Кафедрой радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга ФГБОУ ВО Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, д.т.н., доцента Туева В.И., полностью положительный.

Основные результаты диссертации опубликованы в четырех статьях в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, получены два российских патента на изобретение и опубликованы две зарубежные заявки в Европе и США, результаты работы представлены на 10 международных и 7 российских научных конференциях.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. N. Surin, O. Borshchev, S. Ponomarenko, M. Skorotetcky, B. Lubsandorzhev, N. Lubsandorzhev, A. Pakhorukov, Novel wavelength shifters to improve sensitivity of vacuum photodetectors to cherenkov light // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2014, 766, 160–162.
2. M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, I.B. Meshkov, A.M. Muzafarov, S.A. Ponomarenko, Novel cross-linked luminescent silicone composites based on reactive nanostructured organosilicon luminophores // Silicon, 2015, 7, 2, 191–200.
3. S.A. Ponomarenko, N.M. Surin, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, A.M. Muzafarov / Nanostructured organosilicon luminophores as a new concept of nanomaterials for highly efficient down-conversion of light // Proc. SPIE, 2015, Vol. 9545, 954509.
4. M.S. Skorotetcky, O.V. Borshchev, N.M. Surin, Y. Odarchenko, S.A. Pisarev, S.M. Peregudova, K.W. Törnroos, D. Chernyshov, D.A. Ivanov, S.A. Ponomarenko, Synthesis and photostability of 1,4-bis(5-phenyloxazol-2-yl)benzene (POPOP) structural isomers and their trimethylsilyl derivatives // Dyes Pigm., 2017, 141, 128–136.
5. О.В. Борщёв, С.А. Пономаренко, М.С. Скоротецкий, Н.М. Сурин / Разветвленные олигоарилсиланы с реакционноспособными концевыми группами и способ их получения / Патент РФ - № 2544863; Заявл. 05.12.2012; Опубл. 20.03.2014, Бюлл. №8. – 28 с.
6. С.А. Пономаренко, О.В. Борщёв, Н.М. Сурин, М.С. Скоротецкий / Новые разветвленные олигоарилсиланы и способ их получения / Патент РФ - № 2544863; Заявл. 07.06.2013; Опубл. 10.08.2014, Бюлл. №22. – 21 с.

Диссертационная работа является логическим продолжением и развитием работ, проводимых в течение ряда лет в ИСПИМ РАН по тематике синтеза сопряженных органических и кремнийорганических структур для применения в органической электронике и фотонике.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается

компетентностью и достижениями соответствующих ученых в области синтеза и исследования свойств полисопряженных систем и макромолекулярной химии.

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

1. **Разработан** подход к синтезу новых кремнийорганических производных олигофенилоксазолов линейного и разветвленного строения, характеризующийся высокой селективностью и хорошими выходами.

2. **Исследование** спектрально-люминесцентных свойств новых кремнийорганических производных линейных олигофенилоксазолов: 1,4-бис{5-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-2-ил}фенила (TMS-POPOP-TMS) и его изомера 1,4-бис{2-[4-(триметилсилил)фенил]-1,3-оксазол-5-ил}фенила (TMS-isoPOPOP-TMS). Показало, что они обладают высоким квантовым выходом люминесценции и большим коэффициентом экстинкции. Изучением фотоокислительной стабильности установлено, что соединения, содержащие фрагмент POPOP, более устойчивы к фотоокислению, чем производные isoPOPOP.

3. **Впервые синтезирован** ряд новых разветвленных олигомерных и полимерных кремнийорганических молекулярных антенн – (POPOP)Si₂(PPO-Me)₄, (POPOP)Si₂(PPO-Me)₆, (POPOP)Si₂(PPO-EH)₆, (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₄, (POPOP)Si₂(3Ph-EH)₆, (POPOP)Si₂(3Ph-Me₃)₄ и (POPOP-Si(PPO-EH)₂)_n, молекулы которых состоят из двух типов люминофоров, соединенных через атомы кремния, в центре которых находится акцепторный фрагмент POPOP, а на периферии – донорные терфенильные или 2,5-дифенилоксазольные фрагменты.

4. **Выявлено**, что, изменяя структуру донорного фрагмента, можно регулировать фазовое поведение и растворимость разветвленных кремнийорганических молекулярных антенн: введение терфенильных групп приводит к получению кристаллических олигомеров, а PPO или 3Ph-Me₃ – аморфных.

5. **Установлено**, что полученные олигомеры и полимеры обладают высоким квантовым выходом люминесценции (до 99%) и большим коэффициентом экстинкции (до $2,83 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \text{ М}^{-1}$), причём последний пропорционален количеству донорных фрагментов в (макро)молекуле. За счет эффективного фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса энергии (до 99%), наблюдается увеличение

псевдостокового сдвига до 160 нм, что является одним из лучших результатов для органических люминофоров, излучающих свет в коротковолновом диапазоне спектра. Изучение кинетики люминесценции выявило, что время жизни люминесценции для полученных соединений составляет порядка 1 нс, причем оно сокращается с введением донорных фрагментов в структуру олигомера.

6. Выявлены основные направления применения разработанных олигомеров и полимеров в органической фотонике и оптоэлектронике: в качестве высокоэффективных спектросместителей в пластмассовых сцинтилляторах и детекторах Черенковского излучения, а также в качестве функциональных слоев в органических светоизлучающих диодах.

Теоретическая значимость работы заключается, прежде всего, в изучении взаимосвязи «структура-свойства» для ряда новых олигофенилоксазольных структур различной химической структуры и степени разветвленности. Предлагаемая в данной работе схема получения олигофенилоксазолов позволяет получать новые кремнийорганические производные, обладающие эффектом молекулярной антенны и настраивать их оптические свойства за счет варьирования строения донорных и акцепторных фрагментов, а также степени разветвленности самой молекулы.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения полученных олигомеров и полимеров в качестве эффективных спектросместителей в органической фотонике и оптоэлектронике. Наиболее перспективным вариантом применения полученных в работе кремнийорганических молекулярных антенн является их использование в пластмассовых сцинтилляторах. Благодаря замене активатора и сместителя спектра в классическом пластмассовом сцинтилляторе кремнийорганической молекулярной антенной, можно добиться повышения эффективности переизлучения радиolumинесценции полимерной матрицы за счет устранения стадии излучательного переноса энергии от активатора к спектросместителю, что позволяет получать более эффективные детекторы ионизирующего излучения. Кроме этого, за счет короткого времени высвечивания, характерного для полученных соединений, можно повысить быстродействие пластмассовых сцинтилляторов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила корректное использование современных физико-химических и физических методов исследования,

что обеспечивает достоверность экспериментальных данных и исключает сомнения в правильности и обоснованности выводов диссертанта.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах данной работы, начиная от постановки задач и проведении экспериментов, и заканчивая анализом, обобщением и интерпретацией полученных научных результатов. Автором лично выполнена вся синтетическая часть работы, в том числе очистка реагентов, прекурсоров и конечных соединений, доказательство и изучение химической структуры полученных олигомеров и полимеров комплексом физико-химических методов анализа, используемых в работе.

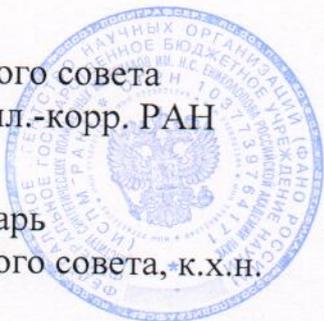
Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии и взаимосвязи выводов.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация Скоротецкого М.С. соответствует критериям, установленным в п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а именно представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития химии высокомолекулярных соединений, и на заседании диссертационного совета, прошедшем 27 апреля 2017 г, принято решение присудить Скоротецкому Максиму Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **13** человек, из них **12** докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» **13**, «против» - **нет**, недействительных бюллетеней **нет**.

Председатель
диссертационного совета
Д 002.085.01, чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Озерин Александр Никифорович

Бешенко Марина Александровна