

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Солодухина Александра Николаевича на тему: «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Развитие функционально-ориентированного молекулярного дизайна органических материалов для электроники, является одним из авангардных направлений современной химии высокомолекулярных соединений, что очертило необходимость разработки новых стратегических линий синтеза сопряженных олигомеров и полимеров. Сопряженные олигомеры представляют самостоятельный интерес, как относительно новый класс соединений, обладающих комплексом специфических свойств, включая фотоактивность, электрическую проводимость, а в ряде случаев и высокую термостойкость и атмосферостойкость. Кроме того, построение сопряженных систем значительной протяженности, позволяет проводить эффективное разделение зарядов, как в пределах одной молекулы, так и вследствие реализации межмолекулярных взаимодействий, посредством комбинирования электронодонорных и электроноакцепторных фрагментов, а также открывает новые возможности осуществления направленного управления свойствами. В этом отношении работа А.Н. Солодухина, направленная на разработку новых методов синтеза донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов для применения в фотовольтаике и управления их свойствами, является актуальной, как в фундаментальном, так и прикладном отношении.

Диссертационная работа (изложена на 154 страницах и включает 18 таблиц и 80 рисунков) построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, благодарностей и списка литературы (128 библиографических ссылок) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной самостоятельно Автором от

обозначения целей и задач до выполнения экспериментальной работы, написания научных статей, обсуждения результатов и формулировки выводов.

Во введении отражена актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, научная новизна полученных результатов, практическая значимость, личный вклад Автора, даны сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Обзор литературы является аналитическим и включает рассмотрение оригинальных и обзорных работ, выполненных преимущественно за последние пятнадцать лет и отражающих современное состояние в области исследования донорно-акцепторных сопряженных олигомеров. На основании глубокого критического анализа, выполненного в обзоре литературы, Автору удалось сформулировать направления, которые требуют дальнейших исследований, что позволило очертить круг задач, решаемых в диссертации.

Экспериментальная часть содержит характеристики исходных веществ, подробное изложение методик получения всех синтезированных соединений и описание их ЯМР спектров, а также методов исследования и физико-химического анализа, использованных в работе.

Глава «Результаты и их обсуждение» посвящена подробному описанию проведенных Автором синтезов звездообразных сопряженных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина, их свойств и перспектив применения в качестве материалов фотоактивного слоя солнечных батарей. Обсуждение результатов тщательно структурировано. Раздел 3.1 посвящен описанию тактики и стратегии синтеза звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов и донорно-акцепторных олигомеров с различным числом электроноакцепторных групп. Особое внимание уделено выделению и очистке синтезированных звездообразных олигомеров, и установлению их строения методами ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Почти во всех случаях удалось достичь высокой степени очистки синтезированных соединений, что убедительно показано методом ГПХ. Следует отметить, что именно сложности очистки от промежуточных соединений традиционно препятствуют синтезу звездообразных олигомеров

и полимеров, однако в данной работе, благодаря оптимальной стратегии получения целевых соединений, Автору удалось решить эту проблему.

В разделах 3.2 и 3.3 проводится детальное сравнение свойств полученных соединений с варьируемым числом электроноакцепторных групп и длиной олигодиофеновых спейсеров. Разделы 3.4 и 3.5 посвящены варьированию природы разветвляющихся центров и электроноакцепторных групп, как подхода к управлению свойствами звездообразных донорно-акцепторных олигомеров.

Таким образом, все структурные блоки, которыми обычно построены молекулы донорно-акцепторных олигомеров были подвергнуты варьированию, что позволило Автору установить ряд корреляций «строение – структура – свойство». Последнее обстоятельство представляется особенно важным для развития материаловедения и функционально-ориентированного дизайна звездообразных донорно-акцепторных олигомеров. Следует отметить, что Автор использовал комплексный подход к решению поставленных задач, о чем свидетельствует, многообразие использованных методов установления строения, структуры и свойств. Для всех синтезированных рядов звездообразных донорно-акцепторных олигомеров дана характеристика термической стабильности методом ТГА, определены температурные границы существования фазовых и релаксационных состояний методом ДСК, охарактеризована растворимость, рассмотрены закономерности изменения электронных спектров, описано электрохимическое поведение методом циклической вольтамперометрии и наконец определены фотовольтаические характеристики. Заметное внимание уделено установлению не только строения синтезированных соединений, но и их структуры методом рентгеновского рассеяния.

В целом Автором дан всесторонний сравнительный анализ свойств синтезированных сопряженных донорно-акцепторных олигомеров, проведено их сравнение, с данными описанными в литературе. Все перечисленное позволяет констатировать исключительно высокий уровень выполненного научного исследования, а также достижение обозначенной в работе цели и решение сформулированных задач.

Выводы отражают существо полученных экспериментальных результатов, они достоверны, внутренне непротиворечивы и корректны. Достоверность полученных А.Н. Солодухиным результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием комплекса современных методов исследования адекватных поставленным задачам, а также взаимной согласованностью сформулированных выводов.

Рассмотрение содержания диссертации А.Н. Солодухина, позволяет заключить, что её **научная новизна** состоит в следующем:

- разработана новая стратегия синтеза донорно-акцепторных олигомеров, обладающая значительной гибкостью и позволяющая варьировать природу донорного и акцепторного блоков, а также длину олиготиофеновых спейсеров;
- синтезировано несколько рядов новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров и выявлены закономерности изменения свойств соединений в этих рядах;
- для синтезированных рядов звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов установлена корреляция «строение – структура – свойства». Выявленные закономерности позволяют прогнозировать растворимость, оптические, электрохимические, фотовольтаические свойства и фазовое поведение рассматриваемого класса донорно-акцепторных олигомеров.

Практическая значимость диссертационной работы А.Н. Солодухина состоит в следующем:

- сформулированные положения можно квалифицировать как теоретические основы функционально-ориентированного дизайна донорно-акцепторных сопряженных олигомеров, которые будут полезны в создании материалов для различных направлений применения, где необходима фотоактивность, электроактивность и термостойкость;
- показана возможность применения звездообразных донорно-акцепторных олигомеров в качестве доноров при конструировании органических фотовольтаических элементов с объемным гетеропереходом;

- установлена высокая термостойкость и устойчивость к термоокислительной деструкции синтезированных донорно-акцепторных олигомеров, которая может представлять интерес в заинтересованных отраслях.

Работа А.Н. Солодухина прошла значительную апробацию на международных и всероссийских конференциях. Результаты, представленные в диссертационной работе опубликованы в тринадцати статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК (все публикации входят в международные базы данных), что значительно превышает минимально установленные требования по числу публикаций в журналах этой категории, предъявляемые к кандидатским диссертациям. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертации, её научную новизну и практическую значимость, а также основополагающий вклад А.Н. Солодухина во всю совокупность полученных результатов, представленных в диссертации, её написание, подготовку и публикацию статей и тезисов докладов конференций.

По объектам, методам исследования и сформулированным выводам диссертационная работа А.Н. Солодухина соответствует **паспорту специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения в областях исследований 2, 7 и 9.**

Не имея принципиальных замечаний по содержанию диссертационной работы, можно высказать лишь следующие пожелания:

1. Следовало бы избегать некоторой избыточности, присущей стилю Автора. Например, на стр. 13 напечатано: «Следует отметить, что любые сопряженные олигомеры в органической электронике являются индивидуальными соединениями, поскольку классическая смесь олигомеров с разным числом повторяющихся мономерных звеньев обладает посредственными полупроводниковыми свойствами [44]», а на стр. 15 идет речь о проведении синтезов «по реакции металлорганического синтеза в условиях Стилле». Очевидно, что в первом случае словосочетание «классическая смесь» звучит неудачно, а во

втором случае следует говорить о «реакции кросс-сочетания Стилле», как это Автор и делает далее на стр. 17.

2. Следовало бы избегать дублирования задач диссертационной работы после обзора литературы (стр. 48), сформулированных ранее во введении (стр. 7). Логичным представлялась отсылка читателя на стр. 7 после обзора литературы.
3. В работе явно предложена общая стратегия синтеза сопряженных олигомеров, основанная на реализации конвергентной схемы. Вместе с тем, это желательно было бы дополнительно подчеркнуть обобщением, выполненным в терминах ретросинтетического анализа.

Следует подчеркнуть, что все перечисленное носит характер рекомендаций и не умаляет научной и практической значимости результатов диссертационной работы Александра Николаевича Солодухина, которая бесспорно носит ярко выраженный фундаментальный характер и выполнена на высоком научном уровне. Характеризуя диссертационную работу в целом, следует признать, что она является значительным вкладом в развитие методологии синтеза и материаловедения сопряженных монодисперсных олигомерных систем.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация А.Н. Солодухина «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии высокомолекулярных соединений в отрасли синтеза, установления закономерностей изменения свойств и применения сопряженных олигомерных систем, и соответствует критериям п. 9. Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её Автор – **Александр Николаевич**

Солодухин достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биоматериалов ФГБОУ ВО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева



Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Телефон: 8-926-549-69-85
e-mail: valsorja@mail.ru

Подпись доктора химических наук, доцента, профессора кафедры биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Ярослава Олеговича Межуева

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева. Д.И.



Н.К. Калинина