

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

ФГБУН Института проблем

Химической физики РАН

д.х.н. Э. Р. Бадамшина



«22» февраля 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Солодухина Александра Николаевича «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Солодухина Александра Николаевича «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов», в соответствии с п. 24 «Положения о присуждении учёных степеней», отмечаем нижеследующее:

Актуальность темы диссертационной работы

Развитие современных технологий требует разработки новых функциональных материалов с уникальными свойствами, которые позволят использовать их в электронных устройствах нового поколения. Среди таких материалов можно особо отметить π -сопряженные органические соединения (в частности, олигомеры), синтез которых является одной из наиболее актуальных задач органической электроники. Чередование донорных и акцепторных фрагментов в структуре одной сопряженной молекулы позволяет тонко настраивать свойства получаемого материала: управлять положением граничных молекулярных орбиталей – высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) и, следовательно, их оптическими и электронными свойствами.

С учетом вышесказанного, диссертационная работа Солодухина А.Н. является актуальной и значимой, т.к. она направлена на разработку новых π -сопряженных донорно-акцепторных низкомолекулярных систем на основе трифениламина и его аналогов (9-фенил-9*H*-карбазола и *трис*(2-метоксифенил)амин), систематическое изучение их термических и оптоэлектронных свойств, а также фазового поведения, установление корреляций «структура-свойство».

Научная новизна работы определяется в основном дизайном и синтезом новых фотоактивных органических соединений, отличающихся количеством электроноакцепторных (Э-А) групп, длиной олиготиофеновых сопряженных спейсеров, природой электронодонорного разветвляющего центра и Э-А групп. Впервые был получен ряд новых сопряженных олигомеров линейного строения и серия звездообразных молекул на основе трифениламина, 9-фенил-9*H*-карбазола и *трис*(2-метоксифенил)амин с дициановинильными и *N*-этилроданиновыми группами,

соединенными через моно-, би-, тер- или кватротиофеновые сопряженные спейсеры. Впервые изучено влияние структурных фрагментов на растворимость, оптические и электрохимические свойства, фазовое поведение, термоокислительную и термическую стабильность соединений.

Особого внимания заслуживает также тот факт, что представленное исследование является междисциплинарным: автор проходит все этапы, включающие дизайн и разработку методов синтеза новых фотоактивных соединений и их исследование в лабораторных макетах солнечных батарей. Столь комплексные исследования, выполненные в рамках диссертационных работ, пока чрезвычайно редки и являются новым явлением для отечественной науки. Поэтому выраженный междисциплинарный характер работы А.Н. Солодухина является однозначно сильной ее стороной.

Практическая значимость работы заключается в установлении важнейших корреляций «структура-свойство», которые можно использовать при дизайне и синтезе новых сопряженных линейных и разветвленных макромолекул с заданными оптоэлектронными и физико-химическими характеристиками. В работе продемонстрировано применение разработанных соединений в качестве электронодонорных материалов в композитах с электроноакцепторным производным фуллерена [70]PCBM (метилвый эфир [6,6]-фенил-C₇₁-бутановой кислоты) в органических фотовольтаических элементах с объемным гетеропереходом. Эффективности преобразования солнечного света в изготовленных устройствах достигают 4,6%, что является хорошим показателем для солнечных элементов на основе низкомолекулярных органических соединений.

Диссертация Солодухина А.Н. построена стандартно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 128 литературных источников. Работа изложена на 154 страницах и проиллюстрирована 80 рисунками и 18 таблицами.

Во введении обоснована актуальность проблемы исследования, сформулированы и обоснованы цели и задачи, кратко обозначена научная новизна полученных в работе данных, а также возможные области применения результатов исследования. В заключительной части введения приведена информация об апробации работы. Автор представил результаты по теме работы в 13 публикациях в ведущих российских и международных научных журналах, индексируемых в базах данных «Сеть науки» и Scopus. Результаты работы докладывались и обсуждались на 12 международных и 3 всероссийских научных конференциях и школах для молодых ученых.

Обзор литературы представляет собой анализ современного состояния области исследований. Особое внимание автор уделяет рассмотрению синтетических подходов, используемых для получения фотоактивных соединений, а также анализу влиянию молекулярного строения соединений на их оптические, электрохимические и фотовольтаические характеристики. Литературный обзор состоит из трех основных разделов, в которых рассмотрены принципы химического дизайна фотоактивных материалов, свойства фотоактивных соединений на основе трифениламина, синтез звездообразных донорно-акцепторных систем на основе трифениламина и

их применение в органической электронике. Стоит отметить, что обзор дает хорошее представление о текущем состоянии исследований, связанных с целью и задачами диссертационной работы.

В экспериментальной части описаны методики синтеза всех полученных соединений и приведены их спектральные данные, а также результаты их физико-химического анализа. Указаны использованные материалы, методы и оборудование. Приведено детальное описание методики изготовления фотовольтаических ячеек. Таким образом, экспериментальная часть в полной мере соответствует общепринятым научным стандартам, позволяет воспроизвести любой из описанных в работе экспериментов и не оставляет сомнений в доказанности состава, строения и чистоты полученных продуктов.

Основные результаты работы. Получены новые звездообразные донорно-акцепторные молекулярные системы на основе трифениламина и его аналогов (9-фенил-9Н-карбазола и *трис*(2-метоксифенил)амин) с различным числом электроноакцепторных групп. Анализ физико-химических свойств полученных соединений показал, что наиболее перспективными для фотовольтаики являются соединения звездообразного строения с тремя электроноакцепторными группами, которые продемонстрировали достаточно высокую растворимость, малую ширину запрещенной зоны и способность эффективно поглощать солнечный свет. Впервые продемонстрировано преимущество звездообразных систем над аналогами линейного строения при использовании их в качестве электронодонорных материалов в органических солнечных батареях. Также впервые осуществлен синтез звездообразного донорно-акцепторного олигомера, содержащего в своей структуре кватротиофеновые сопряженные π -спейсеры. Звездообразные олигомеры с трифениламиновыми разветвляющимися центрами, битиофеновыми спейсерами и фенилдициановинильными группами образуют высокоупорядоченную кристаллическую фазу в тонких пленках, что способствует эффективному переносу носителей заряда. Показана возможность «настройки» растворимости, фазового поведения, оптических и электрохимических свойств материалов путем модификации разветвляющего центра в их структуре. Так, использование 9-фенил-9Н-карбазола по сравнению с незамещенным трифениламином приводит к увеличению ширины запрещенной зоны за счет повышения энергии НСМО и одновременного понижения энергии ВЗМО. Напротив, триариламиновый разветвляющий центр, содержащий *o*-метоксигруппы в каждом фенильном кольце, обеспечивает уменьшение энергетической щели. Результаты исследования влияния природы электроноакцепторных групп на свойства звездообразных донорно-акцепторных олигомеров показали, что использование объемных *N*-этилроданиновых групп снижает их способность к кристаллизации и повышает растворимость соединений в сравнении с аналогами, содержащими дициановинильные фрагменты в структуре. Все полученные результаты чрезвычайно важны для рационального дизайна новых материалов для эффективных и стабильных органических солнечных батарей.

Рецензируемая работа лишена серьезных недостатков, однако содержит ряд небольших технических недоработок, в числе которых можно отметить следующие:

- 1) В тексте диссертации встречаются опечатки. Например, на стр. 33 «фотовольтеические», на стр. 46 «с максимальной эффективностью», на стр. 134 «поглощению». На рис. 73 неверно указаны обозначения спектров в подписи.
- 2) Есть замечания, касающиеся использованной терминологии. На наш взгляд, можно было подобрать более точные эквиваленты к таким выражениям, как «альдегидное производное» (стр. 15), «абсолютированный растворитель» (стр. 50), «гель-проникающий хроматограф» (стр. 86), «в разбавленном растворе пиридина» (стр. 91)
- 3) На стр. 32 автор сообщает, что эффективности солнечных батарей на основе соединений **37** (1,8%) и **38** (2,02%) выше, чем у устройств на основе соединения **36**. Однако на стр. 30 для устройств на основе соединения **36** указана эффективность преобразования света 2,5%. С чем связано это противоречие? Для новых соединений (N(Ph-4T-DCV-Hex)₃), N(Ph-OMe-2T-DCV)₃, (N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃) и (N(Ph-2T-Rh-Et)₃) отсутствуют спектры ¹³C ЯМР. С чем это связано?
- 4) На стр. 83 автор отмечает, что низкие выходы соединений (N(Ph-4T-DCV-Hex)₃) и (N(Ph-OMe-3T-DCV-Et)₃) обусловлены их низкой растворимостью в хлороформе и хлористом метиле, которые применялись в качестве подвижной фазы при очистке соединений методом колоночной хроматографии. Можно ли было решить эту проблему использованием более подходящего растворителя (смесей растворителей)?
- 5) По данным термогравиметрического анализа (стр. 100), все полученные соединения отличаются более низкой температурой разложения (T_d(5%)) на воздухе по сравнению с таковой в инертной атмосфере, что ожидаемо. Но для соединения Ph₂N(Ph-3T-DCV-Ph) наблюдается обратное. С чем это связано?
- 6) При объяснении различий в характеристиках солнечных батарей в отдельных случаях автор ссылается на неоптимальную морфологию активного слоя. На основе чего сделан такой вывод? Данные о топографии и наноструктуре композитных пленок в работе не приводятся.

Указанные замечания никак не снижают общего благоприятного впечатления от представленной диссертационной работы. Диссертационная работа Солодухина А.Н. является законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне и, безусловно, имеет высокую научную и практическую значимость. Все основные выводы основаны на результатах комплексных исследований с привлечением самых современных физико-химических методов, дающих достаточно полную информацию об изученных объектах и явлениях. Поэтому достоверность выводов и положений, выносимых на защиту, не вызывает сомнений. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях и инновационных предприятиях, работающих над созданием перспективных функциональных материалов для электроники: ИФХЭ РАН, МГУ им. Ломоносова, ИПХФ РАН, ИХФ РАН, ИВС РАН, Университет ИТМО, ООО

«Функциональные органические материалы», ОАО ЦНИИ Циклон, группа компаний «Хевел», группа компаний «Микрон» и др.

Заключение по работе

По своей актуальности, практической значимости, научной новизне, объему выполненных исследований, достоверности полученных результатов и личному вкладу соискателя диссертационная работа Солодухина А.Н. «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №824), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

Диссертационная работа Солодухина А.Н. «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов» обсуждена, отзыв заслушан и одобрен на заседании секции ученого совета отдела кинетики и катализа ИПХФ РАН 4 февраля 2019 г (протокол № 2). Отзыв составили Аккуратов Александр Витальевич, к.х.н., с.н.с. и Трошин Павел Анатольевич к.х.н., зав. Лабораторией функциональных материалов для электроники и медицины ИПХФ РАН.

Председатель секции Ученого совета ОКиК,
д.ф.-м.н.

А. В. Куликов

Секретарь секции Ученого совета ОКиК,
к.х.н.

С. А. Миронова

Подписи Куликова А.В. и Мироновой С.А. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН



Психа Б.Л.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

Адрес: 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1
Тел.: +7 (495) 993-57-07

Эл. почта: director@icp.ac.ru

Веб-сайт: www.icp.ac.ru