

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 ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «14» марта 2019 г. № 1

О присуждении Солодухину Александру Николаевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, свойства и применение новых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе трифениламина и его аналогов» по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в виде рукописи принята к защите «27» декабря 2019 года, протокол № 7, 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 Солодухин Александр Николаевич 1988 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.

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**, директор ИСПМ РАН, Лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники.

Официальные оппоненты:

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, профессор, кафедра биоматериалов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва,

Годовский Дмитрий Юльевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физической химии полимеров, Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН) в своем положительном отзыве, составленном с.н.с., к.х.н. Аккуратовым Александром Витальевичем и к.х.н., зав. лабораторией функциональных материалов для электроники и медицины Трошиным Павлом Анатольевичем, утвержденным зам. директора д.х.н. Бадамшиной Эльмирой Рашатовной, отмечает, что диссертационная работа Солодухина А.Н. является актуальной и значимой, т.к. она направлена на разработку новых π -сопряженных донорно-акцепторных систем на основе трифениламина и его аналогов, 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 и, следовательно, их оптическими и электронными свойствами.

В работе впервые получен ряд новых сопряженных олигомеров линейного строения и серия звездообразных молекул на основе трифениламина, 9-фенил-9Н-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.

В отзыве также содержится ряд замечаний:

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 $(N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3)$, $(N(\text{Ph-OMe-2T-DCV})_3)$, $(N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3)$ и $(N(\text{Ph-2T-Rh-Et})_3)$ отсутствуют спектры ^{13}C ЯМР. С чем это связано?

4. На стр. 83 автор отмечает, что низкие выходы соединений $(N(\text{Ph-4T-DCV-Hex})_3)$ и $(N(\text{Ph-OMe-3T-DCV-Et})_3)$ 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 $\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph-3T-DCV-Ph})$ 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.

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.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов:

1) Отзыв д.х.н., профессора кафедры органической химии Пермского национального исследовательского университета, Георгия Георгиевича Абашева, полностью положительный.

2) Отзыв к.х.н., заведующего Лабораторией технологии светодиодов НИИ СТ, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», Александра Андреевича Иванова, полностью положительный.

3) Отзыв д.х.н., профессора, заведующего кафедрой «Технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Навроцкого Александра Валентиновича и к.х.н., доцента той же кафедры, Брюзгина Евгения Викторовича, положительный, с замечаниями:

- При анализе электрохимических свойств полученных соединений следовало бы сравнить их характеристики с уже известными тиофенсодержащими олигомерами или иными близкими по структуре аналогами.

- Почему при изучении фотовольтаических характеристик использовались разные соотношения олигомеров и РСВМ[70] (таблица 3, 6, 9, 12).

4) Отзыв д.х.н., профессора, заведующего кафедрой «Химическая технология пластических масс», ФГБОУ ВО «Российский химико-

технологический университет имени Д.И. Менделеева», Киреева Вячеслава Васильевича, и к.х.н., доцента той же кафедры, Биличенко Юлии Викторовны, положительный. Замечание касается того, что не все рассматриваемые в диссертации олигомеры рассматриваются в автореферате.

5) Отзыв д.ф.-м.н., профессора отделения нанотехнологии в электронике, спинтронике и фотонике офиса образовательных программ, ФГАОУ ВО Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Никитенко Владимира Роленовича, полностью положительный.

6) Отзыв к.х.н., с.н.с. ООО «Элортек», Бредова Николая Сергеевича, положительный. Содержит следующие замечания:

- К сожалению, не приведено объяснение, как была получена кристаллическая упаковка звездообразного олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$, представленная на рис. 4 (Стр. 8).

- По тексту встречаются неточности и орфографические опечатки: в частности, на стр. 25 в п. 2 списка публикаций указано ошибочное название научного журнала «Высокомолярные соединения» вместо «Высокомолекулярные соединения»; в качестве обозначений на схемах и рисунках периодически используются то кириллические, то латинские символы.

7) Отзыв д.ф.-м.н., гл.н.с. лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наполнителях Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Тамеева Алексея Раисовича, положительный. Содержит следующие замечания:

- Автор не уточняет, чем продиктовано взаимное расположение молекул олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ в кристаллической упаковке, изображенной на рис. 4б.

- Автор не уточняет, что известно о влиянии кристаллической фазы олигомера $N(\text{Ph-2T-DCV-Ph})_3$ в фотоактивном слое на высокие фотовольтаические характеристики солнечного элемента (Табл.3).

По материалам диссертации опубликовано 13 статей в рецензируемых научных журналах. Результаты работы представлены на 12 международных и 3 российских научных конференциях и школах для молодых ученых.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Разветвленные олигомеры на основе трифениламина для органической электроники [Текст] / Ю.Н. Лупоносов, А.Н. Солодухин, С.А. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения Серия С. – 2014. – т. 56. – №1. – С. 111–143.
2. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics [Text] / S.A. Ponomarenko, Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // Faraday Discuss. – 2014. – Vol. 174. – P. 313–339.
3. Star-shaped D– π –A oligothiophenes with a tris(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties [Text] / Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // J. Mater. Chem. C. – 2016. – Vol. 4. – №29. – P. 7061–7076.
4. Effects of electron-withdrawing group and electron-donating core combinations on physical properties and photovoltaic performance in D– π –A star-shaped small molecules [Text] / Y.N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin [et al.] // Organic Electronics. – 2016. – Vol. 32. – P. 157–168.
5. A.N. Solodukhin, Y.N. Luponosov, M.I. Buzin [et al.] Unsymmetrical donor–acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units [Text] // Mendeleev Commun., – 2018, – Vol. 28. – №4. – P. 415–417.

Диссертационная работа является развитием работ, проводимых в течение ряда лет в ИСПМ РАН по тематике исследования новых сопряженных донорно-акцепторных олигомерных и полимерных соединений для органической электроники.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, а также наличием у них научных публикаций в области исследования физико-химических 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. Разработана универсальная схема синтеза донорно-акцепторных

олигомеров, позволяющая варьировать химическую природу электронодонорного разветвляющего центра, химическую природу и число электроноакцепторных концевых групп, а также длину соединяющих их сопряженных олиготиофеновых спейсеров.

2. Синтезирован ряд новых донорно-акцепторных олигомеров с одной, двумя и тремя фенилдициановинильными электроноакцепторными группами на основе трифениламина с моно-, би- и тертиофеновыми спейсерами. Впервые показано, что с точки зрения комплекса физико-химических свойств донорно-акцепторные олигомеры звездообразного строения более перспективны, чем их менее разветвлённые аналоги

3. Синтезирован ряд новых термически стабильных и растворимых звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на основе 9-фенил-9H-карбазола, *трис*(2-метоксифенил)амина, трифениламина с N-этилроданиновыми группами, а также с кватротиофеновыми сопряженными спейсерами и гексилдициановинильными группами. Впервые показано, что изменение структуры донорного разветвляющего центра оказывает существенное влияние на фазовое поведение и растворимость звездообразных донорно-акцепторных олигомеров, что имеет важнейшее значение для их использования в качестве функциональных материалов в устройствах органической фотовольтаики.

5. Методами оптической спектроскопии и циклической вольтамперометрии установлено, что замена разветвляющего трифениламинового центра на производные 9-фенил-9H-карбазола приводит к гипсохромному смещению спектров поглощения, снижению положения уровня ВЗМО до -5,45 эВ, повышению уровня НСМО до -3,30 эВ и уширению запрещенной зоны до 2,15 эВ; использование разветвляющего *трис*(2-метоксифенил)аминового центра приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения, повышению уровней ВЗМО до -5,14 эВ и НСМО до -3,38 эВ, и сужению запрещенной зоны звездообразных донорно-акцепторных олигомеров до 1,77 эВ; замена акцепторных дициановинильных групп на N-этилроданиновые приводит к гипсохромному смещению спектров поглощения и повышению уровня НСМО при сохранении уровня ВЗМО, что увеличивает

ширину запрещенной зоны. При этом наличие алкильных или фенильных заместителей при электроноакцепторной группе приводит к появлению обратимости процесса электрохимического восстановления. Полученные результаты являются важными для настройки оптических и электрохимических свойств материалов, используемых в различных устройствах органической электроники.

6. Продемонстрированы возможности применения синтезированных олигомеров в качестве донорных компонентов активного слоя органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом в смеси с производным фуллерена PCBM[70] в качестве акцептора с КПД до 4,6%.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении влияния молекулярного строения звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на их физико-химические свойства: растворимость, оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства, фазовое поведение и термостабильность, что позволяет прогнозировать характеристики новых соединений.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения полученных знаний о влиянии различных структурных фрагментов звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на комплекс их физико-химических свойств при дизайне и синтезе подобных молекул с заранее заданными характеристиками. В работе продемонстрирована возможность использования полученных олигомеров в качестве донорного материала в смеси с акцептором PCBM[70] в органических фотовольтаических элементах с объемным гетеропереходом. При этом устройство на основе олигомера с ТФА разветвляющим центром, битиофеновыми сопряженными спейсерами и фенилдициановинильными электроноакцепторными группами показало эффективность преобразования солнечного света в электрический ток, достигающую 4,6%.

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, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена вся синтетическая часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, промежуточных и конечных соединений, и выявлено влияние химической структуры полученных звездообразных донорно-акцепторных олигомеров на их физико-химические свойства.

Диссертационный совет считает, что диссертация Солодухина А.Н. 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. На заседании диссертационного совета, прошедшем 14 марта 2019 г., принято решение присудить Солодухину Александру Николаевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 14 докторов наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 15, «против» - нет, недействительных бюллетеней - нет.

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

Озерин Александр Никифорович

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Бешенко Марина Александровна

15.03.2019 г.