

ОТЗЫВ

официального оппонента - профессора кафедры органической химии Пермского государственного национального исследовательского университета, доктора химических наук на диссертацию Климарева Елены Леонидовны «Синтез и свойства новых 3,4-фенилендиокситиофенов, функционализированных электроноакцепторными группами, а также олигомеров и полимеров на их основе, как материалов для органической электроники» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Начиная с начала восьмидесятых - девяностых годов прошлого века, активно изучаются электропроводящие органические материалы, такие как комплексы с переносом заряда, ион-радикальные соли, полимеры и, так называемые, малые молекулы (так называемые синтетические металлы и полупроводники) с точки зрения их потенциального применения в органической электронике, оптоэлектронике и фотовольтаике. Одним из важных полимеров, нашедших своё применение в этих областях, является поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), полученный фирмой по Байер, первоначально использованный для снятия статического напряжения с фотоплёнок. Полимер PEDOT проявляет стабильную и высокую проводимость в легированной форме в смеси с полистиролсульфонатом, (PEDOT:PSS), и используется в качестве прозрачного проводящего полимера в различных устройствах. За счет взаимодействий S---O между соседними EDOT звеньями этот полимер обладает плоской полимерной цепью, что обуславливает хорошие электронные свойства соединения. Известно, что основным недостатком полимеров, созданных полимеризацией EDOT-мономеров, является тот факт, что введение заместителей в структуру OCH₂CH₂O мостика практически не влияет на настройку электронных свойств получаемого полимера в силу отсутствия сопряжения этих заместителей с тиофеновым циклом. Кроме того эти заместители выходят из плоскости полимера и, как следствие, негативным образом влияют на π-π укладку полимерных цепочек. С этой точки зрения бензоаннелированные аналоги **EDOT** представляют несомненный интерес. Так было, например, показано, что 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен (PheDOT) также способен образовывать олигомеры и/или полимеры (pPheDOT) с повышенной жесткостью и плоской структурой основной цепи. Кроме того из-за более высокого потенциала окисления (примерно на 0.3-0.4 В), чем у PEDOT, полимеры, содержащие PheDOT-фрагменты, являются более стабильными в нелегированном состоянии. Таким образом, синтез новых замещенных PheDOT и далее олигомеров и полимеров на их основе актуален для получения новых материалов с уникальными прикладными характеристиками.

Целью диссертационной работы, представленной Климаревым Е.Л., явился целенаправленный синтез соединений с заданными электронными

свойствами на основе производных PheDOT для их последующего потенциального применения в качестве материалов для органической электроники. Кроме того, важной задачей, решаемой диссертантом в процессе выполнения работы, явилось установление закономерностей «структура - свойство» и «структура - функции». Для выполнения этой задачи автором исследованы фотофизические свойства синтезированных соединений. Установлено влияния структуры PheDOT на электронные свойства электрополимеризованных наноструктурированных полимерных плёнок, а также на морфологию поверхности этих плёнок.

Е.Л. Климаревой выполнен сбор, систематизация и анализ современных литературных данных, связанных с синтезом и свойствами производных 3,4-этилендиокситиофена, разработаны подходы для целенаправленного синтеза соединений, выполнены экспериментальные исследования, проведен анализ и обработка экспериментальных и спектральных данных, выполнено обобщение результатов, подготовлены публикации по теме диссертации. Результаты работы были представлены на профильных международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в высоко рейтинговых журналах - Journal of Materials Chemistry (Q1), ChemNanoMat (Q2), Macromolecules (Q1), Chemistry of Heterocyclic Compounds (Q3)

Представленная диссертантом работа состоит из четырёх разделов - введения, обзора литературы, результатов и обсуждения, экспериментальной части и заключения. Полное содержание работы изложено на 185 страницах и содержит 26 схем, 18 таблиц, 71 рисунок. Библиографический список цитируемых документов состоит из 191 наименования.

В первой главе представлен анализ современных методов синтеза мономеров тиофенового ряда и олигомеров / полимеров, полученных на их основе, как компонентов устройств молекулярной электроники. В экспериментальной части описаны использованное оборудование, методы проведения синтеза новых 3,4-фенилендиокситиофенов и олигомеров на их основе, а также спектральные и электрохимические характеристики полученных соединений.

В соответствии с намеченной автором целью объектом выполненного исследования являются замещенные 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофены (PheDOTs). В литературном обзоре обсуждались преимущества такого типа π -сопряженной структуры по сравнению со структурой EDOT-типа. Основное внимание в представленной работе было сконцентрировано на четырёх синтетических разделах, суть которых представлена на Схеме 2.1 диссертации.

Первый раздел посвящен разработке одностадийного синтеза производных PheDOT и аналогичных ему структур с электрооакцепторными заместителями в бензольном кольце, синтез которых выполнялся в условиях микроволнового излучения, а также изучению свойств полученных соединений и некоторых полимеров на их

основе. Второй раздел связан с описанием синтеза и исследований нафталин- и антрацен-содержащих PheDOT и полимеров на их основе. Исследования третьего раздела направлены на получения и исследование свойств плоских сопряжённых олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена. Основное направление четвертого раздела состояло в синтезе тримеров и сополимера тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучение влияния структуры на электрические и оптические свойства.

Автором разработан одnoreакторный метод синтеза новых производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена с электроноакцепторными группами в бензольном кольце (EWG-PheDOT 2'-16') и их аналогов (с расширенной боковой π -системой или с гетероароматическими кольцами ArDOT 17'-21') в условиях микроволнового излучения. Метод основан на реакции 2,5-диалкоксихарбонил-3,4-дигидрокситиофенов с электрофильными ароматическими / гетероароматическими соединениями в полярных апротонных растворителях (в основном, в N,N-диметилацетамиде (ДМАА), а также в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и пиридине).

Изучено влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена, а также изменений условий электрополимеризации на характер наноструктуры поверхности и парагидрофобные свойства электрополимеризованных пленок соединений.

Выполнены DFT расчёты полимеров, полученных электрополимеризацией. Результаты расчетов демонстрируют, что структурные изменения в бензольном кольце в полимерах p [PheDOT] могут стать эффективным способом настраивания энергией их граничных орбиталей и способности к p -/ n -допированию.

Подробно исследовано влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена и условий электрополимеризации на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок.

Разработан синтез тримеров и сополимера тиофен-флуорен с акцепторными группами и изучено влияние структуры на электрические и оптические свойства

Большой раздел диссертации посвящён тщательным электрохимическим исследованиям, электрополимеризации и анализу данных УФ-*vis* спектроскопии.

Основные вопросы по диссертации состоят в следующем:

- 1) как можно объяснить низкие выходы продуктов;
- 2) как можно объяснить более высокие выходы целевых продуктов, в том случае, если они содержат в своей структуре атомы фтора;
- 3) не указано, какие другие соединения образуются в том случае, когда целевой продукт получается с низким выходом;
- 4) что касается физико-химической части, то было бы желательно указывать, как в каждом конкретном случае при проведении

цикловольтамперометрических измерений выбиралась скорость развёртки потенциала и число циклов;

- 5) из работы не очень понятно, на основании каких данных автор работы утверждает, что в процессе электрополимеризации образуются полимеры, а не олигомеры, тримеры или димеры.

Безусловно, что представленная работа очень интересна и представляет новое направление развития исследований в области органических электропроводящих соединений. Радует, что в России стали всё чаще появляться такие комплексные работы.

Работа большая по объёму, содержит огромный синтетический материал, который сопровождается физико-химическими, оптическими исследованиями и квантово-химическими расчетами. Эта работа, по моему мнению, могла бы быть защищена по двум специальностям – органическая химия и физическая химия.

В целом диссертационная работа Климарева Елены Леонидовны **«Синтез и свойства новых 3,4-фенилендиокситиофенов, функционализированных электроноакцепторными группами, а также олигомеров и полимеров на их основе, как материалов для органической электроники»** является завершённой научно-квалификационной работой, по объёму и уровню удовлетворяет всем требованиям, установленным в п. 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, а ее автор, Климарева Елена Леонидовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Согласен на сбор, обработку и хранение в сети «Интернет» моих персональных данных, необходимых для работы диссертационного совета 21.2.051.01.

Официальный оппонент: доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 - физическая химия), профессор кафедры органической химии, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»


Абашев Георгий Георгиевич

Телефон +7(902)476-99-37, e-mail: g.g.abashev@mail.ru, 614099, Пермь, ул. Букирева, 15

«20» мая 2022 г.

Подпись д.х.н. профессора Абашева Г.Г. удостоверяю.
Учёный секретарь ЦННИУ




Антропова Елена Петровна