

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Климаревой 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”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

В связи с быстрым ростом населения Земли и экономик большинства стран планеты происходит постоянное увеличение потребления энергии и различных видов сырья. Поэтому в течение ближайших 20 лет многие страны могут столкнуться с дефицитом ископаемого топлива и другого сырья, в том числе металлов. Кроме этого существуют еще и экологические проблемы, связанные с сжиганием углеводородсодержащего топлива, которое приводит к выбросам парниковых газов в атмосферу, значительно ухудшая экологическую ситуацию, и непредсказуемые процессы изменения климата. В связи с этим становится чрезвычайно актуальной разработка альтернативных, возобновляемых источников энергии и новых материалов. Поэтому последние 20-30 лет активно изучаются проводящие полимеры на основе органических компонентов, которые могут заменить традиционные материалы на основе неорганических веществ, в том числе металлов, для применения в органической электронике и фотовольтаике. В связи с этим диссертационная работа Климаревой Елены Леонидовны, посвященная синтезу и исследованию фотофизических свойств новых соединений с заданными электронными свойствами на основе производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена (PheDOT) для возможного применения в качестве материалов для органической электроники, установлению закономерностей «структура-свойство» и «структура-функции», является актуальной.

Структура и содержание работы

Диссертация Климаревой Е. Л. изложена на 185 страницах и имеет традиционную структуру: состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка используемых сокращений, списка цитируемой литературы, содержащего 191 ссылки, и одного приложения.

В первой главе (литературном обзоре) представлен анализ современных подходов к синтезу мономеров тиофенового ряда, олигомеров и полимеров на их основе как компонентов устройств молекулярной электроники.

Вторая глава (обсуждение результатов) содержит описание результатов собственной работы диссертанта.

Раздел 2.1 посвящен синтезу 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофенов, функционализированных электроакцепторными фрагментами в бензольном кольце и их аналогов с расширенной π -системой или с гетероароматическими кольцами в условиях микроволнового излучения. Выходы продуктов невысокие, однако в некоторых случаях достигают 74%. На основе полученных мономеров электрополимеризацией были синтезированы соответствующие полимеры. Автором была изучена геометрия и электронные структуры сопряженных олигомеров и полимеров, полученных из синтезированных мономеров, методом функционала плотности. Также получены электрохимические характеристики полученных соединений методом циклической вольтамперометрии.

Далее автором исследовано влияние структурных изменений в функционализированных производных 3,4-фенилендиокситиофена и условий электрополимеризации на наноструктуру поверхности и парагидрофобные свойства их электрополимеризованных пленок. Установлено, что варьированием природы заместителей в мономере, концентрацией воды в растворителе, а также изменяя условия электрополимеризации возможно получение пленок с различной структурой и свойствами поверхности.

В разделе 2.3 приведены результаты синтеза и свойств плоских сопряженных олигомеров на основе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена с солюбилизирующими *n*-гексаноильными группами. Известно, что увеличение длины сопряженной цепи приводит к резкому падению растворимости полимерных материалов. Поэтому для повышения растворимости в сопряженные олигомеры и полимеры вводят солюбилизирующие группы. Однако, в данном случае установлено, что несмотря на введение солюбилизирующих гексаноильных групп с повышением длины сопряженной олигомерной цепи, растворимость соединений уменьшалась и полученные димер и тетрамер демонстрировали низкую растворимость в органических растворителях. Изучена фотолюминесценция олигомеров. Синтезированные олигомеры демонстрируют интенсивную фотолюминесценцию в органических растворах. При этом с увеличением длины сопряжения в тиофеновой цепи наблюдается усиление эмиссии, также при переходе от димера к тетрамеру наблюдается батохромный сдвиг.

Заключительный раздел обсуждения результатов (2.4) посвящен синтезу тримеров и сополимера тиофен-флуорена с акцепторными группами и изучению влияния структуры на электрические и оптические свойства при помощи метода циклической

вольтамперометрии, расчётов DFT, УФ-спектроскопии, фотолюминесценции и спектроскопических исследований. Также обсуждается возможность использования полученных соединений в качестве перспективных материалов для органических светоизлучательных диодов.

В экспериментальной части (третья глава) описаны использованное оборудование, методы проведения синтеза новых 3,4-фенилендиокситиофенов и олигомеров на их основе, а также спектральные характеристики полученных соединений.

Научная новизна

-предложен удобный одnoreакторный метод синтеза новых производных 3,4-фенилендиокситиофенов с электроноакцепторными группами в бензольном кольце и их аналогов с расширенной боковой π -системой или с гетероароматическими кольцами.

-методом электрополимеризации производных 3,4-фенилендиокситиофенов синтезированы новые полимерные материалы, обладающие супер-гидрофобными поверхностными свойствами, которые были детально изучены.

-получены и охарактеризованы новые олигомеры на основе 3,4-фенилендиокситиофенов как перспективные материалы n-типа органических полевых транзисторов.

-синтезирован и охарактеризован ряд новых донорно-акцепторных тримеров и сополимеров на основе флуорен/3,4-фенилендиокситиофена как перспективных материалов для органических светоизлучательных диодов.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы

Работа отличается значительным объёмом теоретических и практических результатов, которые тесно переплетены в данной диссертации. В связи с этим значимость заключается в

-разработке препаративного метода синтеза новой серии производных 3,4-фенилендиокситиофенов и их аналогов с расширенной боковой π -системой и с гетероароматическими кольцами.

-установлении возможности настройки пограничных орбиталей (ВЗМО, НСМО) полимеров на основе синтезированных соединений за счет их функционализации, что актуально для разработки органической электроники (OFET, OLED).

-изучении взаимосвязи структуры мономеров на основе 3,4-фенилендиокситиофенов с электронными и поверхностными свойствами наноструктурированных электрополимеризованных полимеров на их основе.

Также автором с использованием метода циклической вольтамперометрии, расчётов DFT, УФ-спектроскопии и фотолюминесценции была продемонстрирована возможность настройки оптоэлектронных свойств материалов на основе донорно-акцепторных флуорен/3,4-фенилендиокситиофенов тримеров и сополимеров путем функционализации боковых цепей и улучшения квантового выхода, что можно использовать для конструирования светоизлучательных диодов.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы на химическом факультете Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова (Москва), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институте физиологически активных веществ РАН (Черноголовка), Институте химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар), Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск), Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН (Екатеринбург), Иркутском институте химии СО РАН (Иркутск), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН (Казань).

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов анализа. Полученные автором соединения охарактеризованы необходимым набором физико-химических и спектральных данных (спектры ЯМР, масс-спектры электронного удара, УФ-спектры). Структура ряда соединений подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Физико-химические свойства синтезированных молекул исследовались такими методами, как вольтамперометрия, квантовохимические расчеты, сканирующая электронная микроскопия. Для анализа геометрии и электронной структуры основного и возбужденного состояния молекулы и теоретического расчета электронных спектров поглощения и испускания использовали теорию функционала плотности. Расчеты выполнены методом DFT.

Согласованность с литературными данными и применение общепринятых методов тонкого органического синтеза, воспроизводимость результатов эксперимента подтверждают обоснованность выводов, научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе. Выводы соответствуют поставленным целям, их достоверность не вызывает сомнений.

Апробация полученных результатов, публикации и автореферат диссертации

Результаты работы получили хорошую апробацию. Они представлены и обсуждены на 5 конференциях различного уровня. Например, на III Международной научной конференции “Химия в федеральных университетах” (Екатеринбург, 2015), WSOC 2016 зимней конференции молодых учёных по органической химии (Красновидово, 2016), международной конференции по науке и технологии синтетических металлов «ICSM-2016», (Гуанчжоу, Китай, 2016), 13-й Международном симпозиуме по функциональным π -электронным системам (F π 13) (Гонг-Конг, 2017), III Международной конференции “Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов” MOSM 2019 (Екатеринбург, 2019).

Публикации. По материалам работы опубликовано 4 статьи в авторитетных международных научных журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Представленный автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, соответствует научной специальности, по которой представлена работа.

Замечания и вопросы

При прочтении текста диссертационной работы возникли вопросы:

1. Насколько корректно для аморфных полимеров $p[\text{ArDOT}]$ диссертантом рассчитываются энергии ВЗКО (Высшая Занятая Кристаллическая Орбиталь) и НСКО (Низшая Свободная Кристаллическая Орбиталь)?

2. Определялись ли значения ВЗМО и НСМО соединений электрохимическим методом? Имеются ли различия с данным полученными на основании DFT-расчетов?

3. Для многих целевых продуктов в работе указаны очень низкие выходы. С чем это связано? Что в этом случае представляет остаток реакционной массы?

Указанные замечания и вопросы не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации, не снижают их значимости и общего положительного впечатления от работы.

Заключение

В диссертационной работе соискателя Климаревой Елены Леонидовны решены важные задачи в области органической химии, а именно в области синтеза соединений с заданными электронными свойствами на основе производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена для возможного применения в качестве материалов для органической электроники, установления закономерностей «структура-свойство». Таким образом, диссертационная работа Климаревой 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 завершенной научно-квалификационной работой, и по научному уровню, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости и полученным результатам 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.

Официальный оппонент:

Мустафин Ахат Газизьянович – доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор (02.00.03 – Органическая химия), заведующий лабораторией органических функциональных материалов Уфимского института химии – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН)

E-mail: agmustafin@gmail.com

тел.: +7 (347) 235-60-22


(подпись)
«31» 05 2022 г.

Почтовый адрес: 450054, Респ. Башкортостан, г. Уфа, пр-кт Октября, 71, УФИХ УФИЦ РАН.

Телефон: +7 (347) 235-55-60

Адрес электронной почты: director@anrb.ru

Сайт организации: <http://ufaras.ru>

Подпись Мустафина А. Г. заверяю,
ученый секретарь УФИХ УФИЦ РАН

д.х.н.

«31» мая 2022 г.



Гималова Ф.А.