

ОТЗЫВ

официального оппонента - доцента кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», кандидата химических наук, Критченкова Ильи Сергеевича, на диссертацию 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» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертация Климаревой Елены Леонидовны посвящена актуальному направлению органической химии – разработке методов синтеза новых 3,4-фенилендиокситиофенов, функционализированных электроноакцепторными группами, а также олигомеров и полимеров на их основе, являющихся перспективными материалами для органической электроники, изучению их фотофизических свойств и квантово-химическим расчетам, с целью определения взаимосвязей в ряду состав-структура-свойства.

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что изучаемые в представляемой работе проводящие органические полимеры в последние десятилетия активно исследуются и находят широкое применение в современной электронике, светоизлучающих приборах, дисплеях, люминесцентных сенсорах, фотовольтаике и оптоэлектронике. Одним из наиболее применяемых материалов является поли(3,4-этилендиокситиофен), PEDOT, который, в смеси с другим иономером, полистиролсульфонатом, (PEDOT:PSS), имеет высокую проводимость и используется в качестве прозрачного проводящего слоя различных устройствах. Активно исследуются методы его функционализация путем получения бензоаннелированных аналогов. Например, недавно описанный в литературе 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофен, PheDOT, позволяет получать материалы с более стабильными характеристиками в нелегированном состоянии. Дальнейшая же функционализация его аналогов различными электроноакцепторными заместителями, которая и проводилась в рамках данной работы, позволила проводить тонкую настройки фотофизических свойств итоговых соединений, некоторые из которых, по своим фотофизическим характеристикам являются весьма эффективными люминофорами и, в потенциале, смогут найти применение в современной оптоэлектронике.

Диссертационная работа изложена на 185 страницах, состоит из введения, трех глав: литературный обзор (глава 1), обсуждение результатов (глава 2), экспериментальная часть (глава 3) и заключения. Текст диссертации содержит 26 схем, 18 таблиц и 75 рисунков. Библиографический список цитируемой литературы содержит 191 наименование.

Во введении автором ясно и убедительно отображены актуальность, значимость и научная новизна задач, поставленных в рамке диссертации, определена цель работы и применяемые методы, указаны данные о публикациях по теме исследований и апробации, а также отображены положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен анализу сведений об основных типах органических полупроводников и необходимых свойствах для использования поли- и олиготиофенов в органических транзисторах и светоизлучающих диодах. Также в этой главе обсуждаются некоторые методы синтеза и модификации структуры 3,4-этилендиокситиофена, с акцентом на 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофене, влияние структуры на параметры электронных переходов в данных материалах, а также применение электрополимеризованных производных 3,4-(1,2-фенилендиокси)тиофена в качестве гидрофобных поверхностей. Стоит отметить удобство структуризации литературного обзора на тематические разделы. Кроме удобства для рецензента, этот подход к анализу научной литературы позволил диссертанту выявить и сформулировать актуальную цель исследования, определить задачи диссертационной работы, а также грамотно обосновать используемые для этого методы.

Во второй главе автором представлен анализ полученных результатов по синтезу новых производных PheDOT с электроноакцепторными группами в бензольном кольце и их аналогов с расширенной π -ароматической и гетароматической системой (ArDOT). Приведены данные по оптимизации геометрии и квантово-химическому изучению электронной структуры олигомеров и полимеров. Эти результаты были сопоставлены с таковыми, полученными экспериментальным путем при помощи циклической вольтамперометрии. Также описывается и обсуждается синтез электрополимеризованных полимеров PheDOT, исследование поверхностных свойств последних и оценка факторов, влияющих на их морфологию. Обсуждается методика синтеза плоских сопряженных олигомеров на основе производных PheDOT и тиофен-флуоренов, изучение влияния структуры соединений на их электрические и оптические свойства. Таким образом, наряду с подробным обсуждением синтетических деталей работы, особое место в обсуждении результатов занимает выяснение закономерностей в ряду состав-структура-свойство, то есть выявление и объяснение влияния природы целевых соединений на их ключевые, в первую очередь фотофизические, характеристики.

Третья глава диссертации представляет собой экспериментальную часть работы и включает в себя описание основных методов исследования, использованных в работе, методы синтеза исходных, промежуточных и целевых соединений, условия проведения экспериментов, обработку полученных данных, а также данные по всестороннему

описанию полученных соединений широким набором современных физико-химических методов анализа, включая ЯМР спектроскопию, электроспрей-ионизационную масс-спектрометрию, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ.

Новизна работы заключается, прежде всего, в том, что диссертантом предложен и описан удобный однореакторный метод синтеза новых производных PheDOT с электроноакцепторными группами в бензольном кольце и их аналогов с расширенной боковой π -системой или с гетероароматическими кольцами. Электрополимеризацией производных PheDOT получены и подробно изучены новые супер-гидрофобные полимерные. Также синтезированы и охарактеризованы новые олигомеры на основе PheDOT, имеющие перспективу применения, в качестве органических полевых транзисторов. Получены и исследованы новые олигомеры и сополимеры на основе флуорен/PheDOT, являющиеся перспективными материалами для создания светоизлучающих диодов.

Практическая значимость работы заключается в разработке простого и эффективного препаративного метода синтеза производных PheDOT, с продемонстрированной возможностью настройки параметров граничных орбиталей за счёт их функционализации, что может найти применение при разработке органических электронных материалов. Выявленная взаимосвязь структуры мономеров на основе PheDOT с электронными и поверхностными свойствами наноструктурированных полимеров на их основе, является также практически значимым результатом, актуальным при создании материалов мембран. Проведенные диссертантом исследования материалов на основе флуорен/PheDOT олигомеров и сополимеров методами циклической вольтамперометрии, DFT расчетов, УФ-спектроскопии и фотолюминесценции, а также анализ и применение полученных результатов, позволил продемонстрировать возможность точной настройки оптоэлектронных свойств целевых соединений, а также достигнуть существенного увеличения их квантового выхода, что важно в практике создания светоизлучающих устройств.

Материал защищаемой работы отражен в четырех статьях в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах, входящих в перечень ВАК, а также представлен в виде пяти тезисов докладов на международных и российских конференциях.

В целом, диссертационная работа изложена хорошо и не имеет существенных недостатков. Вместе с тем, при прочтении диссертации возник ряд замечаний и вопросов.

Замечания. Автор зачастую применяет в работе сокращения и аббревиатуры на основе терминов из английской литературы, даже в случае наличия аналогов на русском языке (например, abs – поглощение, exc – возбуждение, PL – фотолюминесценция, sh –

плечо и т.п.). Также некоторым терминам соответствует несколько аббревиатур, из которых выборочно применяются то одни, то другие или все вместе (например, Φ_{PL} , PLQY – обе обозначают квантовый выход фотолюминесценции).

Некоторые фразы в работе со стилистической и/или со смысловой точки зрения построены недостаточно четко. Например, что хотел сказать автор данной фразой на с. 110: «PheDOT (**1a**) поглощает в области с $\lambda_{max} = 274$ нм, соответствующей $\pi-\pi^*$ возбужденной молекуле.»? Имеется ввиду поглощение из возбужденного состояния или все же поглощение из основного состояния, вызывающее $\pi-\pi^*$ переход?

Вопросы. В главе 2 «Обсуждение результатов» на с. 41 присутствует абзац с фразами следующего содержания: «...синтезированные тримеры (**12** и **13**) имеют линейную и плоскую π -систему... При этой конструкции образуется система с разделенными донором и акцептором... Разделение электронного распределения ВЗМО и НСМО, как подтвердили расчеты DFT, позволяет создавать молекулы с высоким триплетным состоянием, что приводит к термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF)...» Предполагается ли автором проявление тримерами **12** и **13** упомянутой TADF? Если да, то какие имеются доказательства приписываемой природы люминесценции (времена жизни, температурная зависимости и т.п.)?


Почему автором не измерялись спектры возбуждения полученных люминофоров? Используемый спектрофлуориметр Horiba Jobin Ivon Fluoromax-4, по-видимому, обладает такой возможностью. Ведь в сложных и многокомпонентных системах, при наличии примесей, частичном фотовыгорании и множестве других причин спектры поглощения и возбуждения в УФ и видимой области не обязательно совпадают между собой. Для понимания природы, свойств, степени чистоты полученных хромофоров такие измерения спектров возбуждения имели бы смысл.

Автор приводит примеры использования квантово-химических расчетов для определения энергии электронных переходов, ответственных за процессы возбуждения и эмиссии, что позволяет предсказывать спектральные свойства еще не полученных соединений. Можно ли, с применением подобных методов, пересказывать эффективность люминесценции и, таким образом, направленно получать наиболее эффективные люминофоры?

Высказанные замечания и вопросы не затрагивают существа работы и не снижают ее научной и практической ценности. Очевидно, что представляемая работа является завершенным, качественным, объемным и актуальным исследованием в области органических электропроводящих соединений.

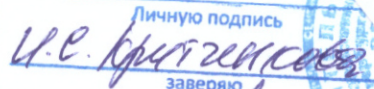
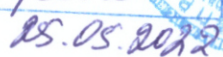
В целом диссертационная работа Климарева Елены Леонидовны «Синтез и свойства новых 3,4-фенилендиокситиофенов, функционализированных электроноакцепторными группами, а также олигомеров и полимеров на их основе, как материалов для органической электроники» является завершённой научно-квалификационной работой, по актуальности темы, объёму выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости 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.

Официальный оппонент: кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  Критченков Илья Сергеевич

«25» мая 2022 г.

Телефон: +7(981)8497846, адрес электронной почты: i.s.kritchenkov@spbu.ru, почтовый адрес: 198504, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр., д. 26. Институт химии СПбГУ

Личную подпись

заверяю
И.О. начальника отдела кадров ИИХ
И.И. Константинова




Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>