

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Пономаренко С.А.
«19» декабря 2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Диссертационная работа Дядищева И.В. «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в Лаборатории полимерных солнечных батарей.

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Протокол № 14 от 07.11.2019).

В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема: FF5M-2021-0005) и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ_мол_вед_18-33-20224).

Дядищев И.В. в 2019 году окончил Липецкий государственный технический университет (ЛГТУ) по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и в том же году поступил в аспирантуру ИСПМ РАН и стал сотрудником ИСПМ РАН.

Научный руководитель:

Луносов Юрий Николаевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), Отдел органической электроники, заведующий лабораторией полимерных солнечных батарей, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (протокол № 15 от 19.12.2023 г.)

На заседании присутствовало 13 членов Ученого совета ИСПМ РАН:

акад. РАН, д.х.н. Музафаров А.М., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Агина Е.В., д.х.н. Борщев О.В., к.х.н. Гетманова Е.В., д.х.н. Кузнецов А.А., д.х.н. Лупоносков Ю.Н., д.х.н. Зезин А.А., д.х.н. Аكوпова Т.А., д.ф.-м.н. Александров А.И., к.х.н. Калинина А.А..

10 сотрудников ИСПМ: зам. дир. Горбунов О.В., к.х.н. Балакирев Д.О., к.х.н. Тарасенков А.Н., м.н.с. Паршина М.С., м.н.с. Катаржнова Е.Ю., м.н.с. Папковская Е.Д., м.н.с. Чуйко И.А., м.н.с. Полетавкина Л.А., м.н.с. Исаева Ю.А, м.н.с. Заборин Е.А..

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Музафаров А.М.: Каков диапазон температур стеклования полученных олигомеров? Какие температуры стеклования рекомендованных олигомеров? Полученные олигомеры характеризуются высокой вязкостью? Это аморфные вещества? Как они ведут себя в охлажденном состоянии? ДСК снимали при отрицательных температурах?

д.х.н. Аكوпова Т.А.: Олигомеры, как и полимеры, должны состоять из повторяющихся звеньев, а оно у Вас ни разу не было обозначено, это одно звено? Или всё-таки там есть какое-то олигомерное строение?

д.х.н. Кузнецов А.А.: Что происходит при переходе к слоям? Почему меняются фотофизические свойства? Какова толщина слоёв, это Ленгмюровские слои? Связано ли изменение оптических свойств с влиянием поверхности или упаковки? У них могут быть адсорбционные свойства за счёт поверхностных сил?

д.х.н. Борщев О.В. Какой показатель вы ставите во главе угла, когда Вы говорите о жидкостях? Как вы определяете, что они жидкие? Два соединения из серии олигофениленов Вы называете твёрдыми, при этом их оптические свойства никак не меняются от того, что они стали твёрдыми, а до этого Вы всегда делали упор, что в твёрдом состоянии у Вас происходит π - π -взаимодействие сопряжённых систем, и за счёт этого меняются оптические свойства, то есть здесь и жидкие и твёрдые олигомеры проявляют одинаковые оптические свойства, я Вас правильно понимаю? Почему соединения 1 и 2 имеют жёлтую окраску, хотя на предыдущем слайде они были зелёными, с чем это связано?

д.х.н. Пономаренко С.А.: Каким образом Ваши жидкие сцинтилляторы помогут в решении проблемы использования ЛВЖ растворителей, или они решают какие-то другие проблемы? Что ещё кроме сцинтилляторов можно предложить для использования?

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения и интерпретации полученных результатов. Автором лично проведена подавляющая часть синтетической работы, включая подготовку и очистку реагентов, синтез промежуточных и конечных соединений, а также исследование реологии отдельных групп олигомеров, выявлено влияние химической структуры полученных олигомеров на их физико-химические свойства.

Достоверность полученных результатов исследования обеспечивается использованием современных методов исследования, использованием аттестованного оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Полученные в работе результаты опубликованы в высокоцитируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Web of Science.

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы была разработана схема синтеза, с использованием которой были получены новые жидкие люминесцентные олигомеры на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена, олиготиофенов и олигофениленов с центральным бензотиадиазольным блоком, содержащие концевые триалкилсилильные группы. Были установлены особенности влияния химической структуры полученных олигомеров (природы центрального π -сопряженного фрагмента и типа использованных концевых солубилизирующих групп) на комплекс их физико-химических свойств. Впервые было продемонстрировано успешное использование жидких люминесцентных олигомеров в качестве жидких сцинтилляторов.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения выявленных закономерностей “структура–свойство” для настройки фазового поведения и оптических свойств люминесцентных олигомеров путём изменения строения как центрального π -сопряженного фрагмента, так и концевых солубилизирующих групп. Установлено, что при увеличении длины и разветвленности солубилизирующих групп снижается уровень межмолекулярных π - π -взаимодействий, что в свою очередь позволяет тонко настраивать фазовые и реологические свойства олигомеров. Также было показано, что изменение строения центрального π -сопряженного фрагмента приводит к изменению как фазового поведения люминесцентных олигомеров, так и оптических свойств. В работе была продемонстрирована возможность использования разработанных жидких люминофоров в качестве светоизлучающего материала в жидких сцинтилляторах. При этом было установлено, эффективность сцинтилляции во многом зависит от концентрации фотоактивного вещества в материале.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

п. 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

п. 4. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

п. 7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов.

п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Полнота изложения материалов диссертации. Результаты работы были представлены на 10 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: Международных Школах по органической электронике: IFSOE-2019, IFSOE-2020, IFSOE-2021, IFSOE-2022, IFSOE-2023 (Московская область, 2019, Москва 2020-2021 и 2023, Калужская область, 2022); Международная конференция для молодых ученых «Ломоносов-2019», «Ломоносов-2020» и «Ломоносов-2023» (Москва, 2019–2020 и 2023); 8 Международной Бакеевской конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Bakeev Conference-2020) (Россия, Москва, 2020); IV Международная научная конференция VI всероссийский молодежный форум «Наука будущего – наука молодых» (Россия, Москва, 2021).

По теме диссертации опубликовано 4 научные статьи, входящие в перечень Web of Science и перечень ВАК, из них 3 - в журналах первого квартеля:

1. In search of efficient solubilizing groups for liquid and luminescent oligo(phenylenethiophene) chromophores / Yu. N. Luponosov, D. O. Balakirev, **I. V. Dyadishchev**, A. N. Solodukhin, M. A. Obrezkova, E. A. Svidchenko, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko // J. Mater. Chem. C. – 2020 – Vol. 8, – P. 17074-17082. WoS (IF = 8.067)

2. High-performance ternary solar cells by introducing a medium bandgap acceptor with complementary absorption, reducing energy disorder and enhancing glass transition temperature / J. Wan, **I. Dyadishchev**, R. Sun, Q. Wu, Y. Wu, M. Zhang, S. Peregudova, S. Ponomarenko, Yu. Luponosov, J. Min // J. Mater. Chem. A. – 2022 – Vol. 10. – P. 17122. WoS (IF = 14.511)
3. Improving the Efficiency of Organic Solar Cells via the Molecular Engineering of Simple Fused Non-Fullerene Acceptors / E. D. Papkovskaya, J. Wan, D. O. Balakirev, **I. V. Dyadishchev**, A. V. Bakirov, Yu. N. Luponosov, J. Min, S. A. Ponomarenko. // Energies. – 2023 – Vol. 16. P. 3443. WoS (IF = 3,252)
4. NIR-absorbing donor–acceptor molecules based on fused thienopyrroloindole / **I. V. Dyadishchev**, A. V. Bakirov, S. M. Peregudova, S. A. Ponomarenko, Yu. N. Luponosov // Mendelev Comm. – 2023 – Vol. 33. – P. 393–396. WoS (IF = 1,837)

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение:

Диссертационная работа Дядищева И.В. «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года № 1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Дядищева И.В. «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 при ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Ученый секретарь ИСПМ РАН,

К.Х.Н.

Гетманова Е.В.