

ВЫПИСКА ИЗ ПРОТОКОЛА
Заседания диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01)
На базе ФГБУН Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова
Российской академии наук

от 11 апреля 2024 года № 2

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ – д.х.н., член-корр. РАН, А.Н. Озерин
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ – д.х.н. О.В. Борщев

ПОВЕСТКА ДНЯ

1. Прием к защите диссертации И.В. Дядищева на тему: «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.
2. Прием к защите диссертации М.С. Паршиной на тему: «Гибридные материалы на основе эпоксидных олигомеров и функциональных органо(алкокси)(металло)силоксанов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.
3. Прием к защите диссертации П.А. Хаптахановой на тему: «Полимерные композиции на основе биополимеров и наночастиц бора для нейтронозахватной терапии», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения, химические науки.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

На основании явочного листа на заседании присутствуют 13 членов диссовета из 18.

Озерин А.Н.	д.х.н., чл-корр. РАН	02.00.06
Борщев О.В.	д.х.н.	1.4.7
Акопова Т.А.	д.х.н.	02.00.06
Агина Е.В.	д.х.н.	02.00.06
Евтушенко Ю.М.	д.х.н.	02.00.06
Зезин А.А.	д.х.н.	02.00.06
Зеленецкий А.А.	д.х.н.	02.00.06
Кузнецов А.А.	д.х.н.	02.00.06
Пономаренко С.А.	д.х.н., чл-корр РАН	02.00.06
Серенко О.А.	д.х.н.	02.00.06
Сергеев В.Г.	д.х.н.	02.00.06
Чвалун С.Н.	д.х.н.	02.00.06
Шевченко В.Г.	д.х.н.	02.00.06

Необходимый кворум есть.

Экспертная комиссия в составе д.х.н., чл.-корр. РАН Чвалуна Сергея Николаевича, д.х.н., профессора Кузнецова Александра Алексеевича, д.х.н. Борщева Олега Валентиновича, утвержденная решением Диссертационного совета 24.1.116.01 (Д 002.085.01) №1 от 4 апреля 2024 г., ознакомилась с диссертацией Дядищева Ивана Васильевича на тему «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами».

По результатам рассмотрения диссертации «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Дядищева Ивана Васильевича посвящена разработке новых жидких люминесцентных олигомеров, излучающих свет в различных областях видимого спектра, изучению их сцинтилляционных свойств и установлению взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами. **Главным результатом работы** являются разработанные автором эффективные солюбилизирующие группы (СГ) на основе триалкилсиланов линейного и разветвленного строения, а также полученные с их использованием новые жидкие сопряженные олигомеры линейного и разветвленного строения. Полученные олигомеры обладают высоким квантовым выходом люминесценции в растворах (до 98%) и пленках (до 52 %), высокой термической (от 338 до 412 °С) и термоокислительной (от 250 до 359 °С) стабильностью, низкими температурами стеклования (до -65 °С) и вязкостью (до 1,7 Па·с), благодаря чему могут найти применение в различных областях органической электроники и фотоники. Кроме того, автор провел сравнение свойств серий олиготиофенфениленов (ТРРТ) и олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном (РВР и РРВРР) с различными типами СГ. В результате было установлено, что тригексилсилильные СГ являются наиболее перспективными с учетом простоты синтеза и реологических свойств. С их использованием были получены несколько серий жидких олигомеров как линейного строения, которые излучают свет в различных областях видимого спектра (от фиолетового до красного), так и разветвленного строения (олигоарилсиланы), которые обладают эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Реологические исследования показали, что все полученные жидкие олигомеры являются ньютоновскими жидкостями. При этом, с увеличением числа сопряжённых фрагментов в молекуле повышается как вязкость, так и энергия активации вязкого течения. При замене фениленовых звеньев сопряжённого фрагмента олигомера тиофеновыми происходит значительное уменьшение вязкости и энергии активации течения жидких люминофоров. Исследование оптических свойств выявило схожесть спектров поглощения и люминесценции жидких люминесцентных олигомеров в блоке и растворе, что подтверждает эффективное подавление π - π -взаимодействий. По мере увеличения числа сопряжённых звеньев олигомеров, при замене фениленового фрагмента на тиофеновый, а также при использовании в химической структуре молекул электронодонорных дифениламиновых или электроноакцепторных бензотиадиазольных фрагментов происходит смещение максимумов поглощения и люминесценции олигомеров в длинноволновую область. Автором работы впервые было продемонстрировано использование жидких сопряженных

олигомеров в качестве нового поколения жидких сцинтилляторов. Световыход таких устройств при облучении α -частицами до 1.7 раз выше, чем у лучших классических жидких сцинтилляторов.

Актуальность работы

В настоящее время светоизлучающие функциональные материалы на основе органических π -сопряженных хромофоров становятся всё более востребованными в самых разных областях применения. Это обусловлено рядом преимуществ, которыми они обладают по сравнению с неорганическими аналогами, например: технологичность переработки, возможность совмещения с полимерными матрицами, большие значения молекулярных коэффициентов экстинкции, лёгкость и гибкость. Благодаря разнообразной химической функционализации π -сопряженных ароматических и гетероароматических звеньев, стало возможным настраивать оптоэлектронные и физико-химические свойства хромофоров в широком диапазоне. Органические хромофоры обычно имеют твердое агрегатное состояние, что вызвано сильными π - π -взаимодействиями между соседними π -сопряженными фрагментами. Из-за этого они имеют ряд недостатков, таких как недостаточная фотоокислительная стабильность, низкая растворимость в органических растворителях, как следствие сложность и высокая стоимость изготовления устройств на их основе. **Решением данной проблемы** может служить разработка и применение жидких органических люминофоров (ЖОЛ), состоящих из жёсткого сопряжённого люминесцентного фрагмента, окружённого объёмными гибкими СГ, препятствующими π - π взаимодействиям и возникновению агрегации сопряжённого фрагмента. ЖОЛ имеют множество преимуществ перед другими классами люминесцентных материалов. Так, благодаря объёмным СГ, подобные люминофоры могут обладать повышенной стабильностью; ввиду их неограниченной деформируемости, ЖОЛ могут принимать разнообразные формы; для ЖОЛ также характерна изотропия оптоэлектронных свойств и высокая концентрация люминофора в единице объёма, не достижимая для стандартных люминофоров.

Несмотря на все преимущества ЖОЛ, в этой области существует ряд недостатков и пробелов. Так, количество существующих ЖОЛ относительно невелико, также недостаточно хорошо исследована взаимосвязь между структурой ЖОЛ и их свойствами. Большинство известных ЖОЛ обладают люминесценцией в ультрафиолетовой или коротковолновой области видимого спектра, что ограничивает области их применения. Разработка сопряженных олигомеров с новыми эффективными концевыми СГ может привести к получению новых жидких люминесцентных материалов с излучением в длинноволновой области спектра. С помощью изменения количества и типа сопряженных звеньев в строении олигомера возможно варьировать спектральные характеристики. Благодаря этому станет возможным получать ЖОЛ с люминесценцией в различных областях видимого спектра. В связи с этим, диссертационное исследование Дядищева И.В., направленное на решение этих задач, является безусловно актуальным.

Цель диссертационной работы Дядищева И.В. заключается в разработке новых жидких люминесцентных олигомеров, которые могут излучать свет в различных областях видимого спектра, и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также в исследовании их сцинтилляционных свойств.

Научная новизна полученных результатов. Впервые разработаны новые эффективные СГ для органических люминофоров на основе триалкилсиланов. Разработаны схемы синтеза, с их использованием были получены новые жидкие сопряжённые люминесцентные олигомеры (олиготиофенфенилены, олигофенилены и олиготиофены с центральным бензотиадиазольным звеном, разветвленные олигоарилсиланы и олигоариламины). Выявлены особенности влияния химической структуры полученных олигомеров на комплекс их физико-химических свойств. Впервые продемонстрировано успешное использование жидких люминофоров в качестве жидких сцинтилляторов.

Практическая значимость работы. В работе продемонстрирована возможность использования разработанных олигомеров в качестве жидких сместителей спектра, а жидких люминофоров с высоким квантовым выходом люминесценции – в качестве жидких сцинтилляторов с высокой эффективностью. Применение полученных люминесцентных олигомеров в устройствах для регистрации ионизирующих излучений имеет большую перспективу, а диссертационная работа Дядищева И.В. имеет высокую практическую значимость.

Комиссия отмечает, что диссертация Дядищева И.В. соответствует пунктам 2, 3, 7 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 5 статей в журналах из перечня ВАК, 4 из которых в журналах из первого квартиля. Материалы работы также были представлены в виде устных и стендовых докладов на 9 международных и всероссийских конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований. Это полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. (с изменениями и дополнениями, внесенными Постановлением Правительства Российской Федерации на текущую дату), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Заключение

В представленном виде диссертация Дядищева И.В. соответствует требованиям ВАК и может быть принята к защите Диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова» Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Постановили:

1. Принять к защите диссертационную работу Дядищева И.В. на тему «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения.
2. Утвердить в качестве официальных оппонентов:

Куклина Сергея Александровича, доктора химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории физической химии полимеров ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва.

Князеву Екатерину Александровну, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории полисеразотистых гетероциклов № 31 ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва.

3. Утвердить в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН), г. Екатеринбург.

4. Назначить срок защиты – 13 июня 2024 года.

5. Утвердить список рассылки автореферата.

6. Разрешить печать автореферата в количестве 120 экземпляров.

Открытым голосованием решение диссертационного совета принимается единогласно.

Председатель диссертационного
совета 24.1.116.01 (Д 002 085.01),

д.х.н., член-корр. РАН

Ученый секретарь, д.х.н.



А.Н. Озерин

О.В. Борщев