

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Дядищева Ивана Васильевича
«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, химические науки»

Как известно, органическая электроника в настоящее время является интенсивно развивающейся областью научного знания, основной целью которой является поиск и практическое использование новых органических полупроводниковых материалов. Многие открытия и достижения органической электроники уже нашли важные практические применения. Наиболее известными примерами являются светодиоды на основе органических люминофоров, которые в настоящее время широко используются в цветных дисплеях электронных устройств, таких как мобильные телефоны и компьютеры. Другими хорошо известными примерами устройств органической электроники являются люминесцентные сенсоры, органические солнечные фотоэлементы, органические полевые транзисторы и т.п.

В настоящее время поиск новых областей применения органических полупроводников продолжается. Также синтез новых органических соединений с новыми сопряженными структурами, обладающих заданными свойствами, по-прежнему является чрезвычайно актуальной задачей.

Одной из возможных областей применения достижений органической электроники являются устройства для регистрации высокоэнергетического ионизирующего излучения, т.н. сцинтилляционные детекторы на основе органических полупроводниковых молекул.

Как известно, сцинтилляторы — это особые вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения, например, альфа-частиц или гамма-квантов. Сцинтилляторы можно

классифицировать по типу материалов, из которых они изготовлены, например: неорганические и органические сцинтилляторы; также известны газовые сцинтилляторы и сцинтилляторы на основе стекол и пластиков. Неорганические сцинтилляторы (например, на основе NaI или PbWO_4) обладают высочайшим световыходом, однако главный их недостаток – долгое время высвечивания (от десятков микросекунд до миллисекунд), что снижает быстродействие детектора; другие обычные недостатки неорганических сцинтилляторов – их гигроскопичность и труднодоступность кристаллов достаточно большого размера. Аналогично, газовые, пластиковые и стекольные сцинтилляторы могут быть чрезмерно большими, конструктивно сложными и иметь большую массу, из-за необходимости наличия достаточного количества активного вещества в рабочем объеме детектирующего устройства.

В свою очередь, органические сцинтилляторы характеризуются относительно невысоким световыходом, однако их преимуществом является быстрое высвечивание (от единиц до десятков наносекунд, что в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем в случае неорганических веществ), что позволяет создавать детекторы с быстрым откликом. Величину световыхода органических сцинтилляционных материалов можно попытаться увеличить при помощи вариаций их молекулярной структуры.

В связи с этим большой научный интерес и **высокую практическую значимость** представляет научное направление, которое выбрал диссертант Дядищев Иван Васильевич в ходе выполнения своей диссертационной работы. Данная работа посвящена **синтезу и исследованию свойств** новых сопряженных жидких органических люминофоров, которые можно было бы предложить для использования в качестве рабочей среды в жидкостных сцинтилляционных детекторах.

Легко понять, что использование жидких органических люминофоров в качестве рабочей среды в сцинтилляционных детекторах имеет ряд уникальных особенностей. Во-первых, в жидкие сцинтилляторы можно

легко вводить различные добавки, которые обладают чувствительностью к определенным видам излучений, например, к нейтронам, для чего в сцинтиллятор вводятся изотопы, распадающиеся при реакции с нейтронами. Во-вторых, жидкие сцинтилляторы можно изготавливать любого объема, вплоть до очень большого, для надежной регистрации слабо взаимодействующих частиц (таких, как нейтрино). Также преимуществом является то, что жидкие сцинтилляторы можно изготовить любой формы, которую требует эксперимент, путем помещения их в соответствующую емкость.

Как показал Иван Васильевич в ходе анализа литературных данных, такой класс соединений, как жидкие органические люминофоры, в настоящее время является довольно мало исследованным, разнообразие структур соединений достаточно невелико, взаимосвязь между структурой и свойствами практически не изучена; кроме того, основное количество известных жидких органических люминофоров имеет максимумы люминесценции в ультрафиолетовой или коротковолновой области, что ограничивает их практическое применение в детекторах излучений.

Таким образом, автору предстояло решить несколько непростых задач, а именно, (1) разработать методы перевода сопряженных люминофоров в жидкое состояние при помощи использования различных новых типов сольбилизирующих групп, которые бы эффективно подавляли межхромоморфные π - π -взаимодействия, (2) разработать и синтезировать новые люминофоры, которые бы обладали эффективной люминесценцией в различных областях светового диапазона, (3) установить зависимость между структурой всех синтезированных соединений и их свойствами, (4) исследовать сцинтилляционные свойства синтезированных им новых веществ.

В ходе изучения и анализа представленной диссертации оппоненту стало понятно, что задачи, сформулированные выше, были полностью и поистине филигранно решены диссертантом в ходе выполнения работы.

Автор разработал новые эффективные солюбилизирующие группы на основе триалкилсиланов и схемы синтеза, с использованием которых были получены новые жидкие сопряжённые люминесцентные олигомеры (олиготиофенфенилены, олигофенилены и олиготиофены с центральным бензотиадиазольным блоком и разветвленные олигоарилсиланы и олигоариламины). Были установлены особенности влияния химической структуры полученных олигомеров (природы и длины π -сопряженного фрагмента и типа использованных концевых солюбилизирующих групп) на комплекс их физико-химических свойств. Впервые было продемонстрировано успешное использование новых жидких люминофоров в качестве жидких сцинтилляторов.

Диссертационная работа состоит из обычных частей, а именно, введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения полученных результатов.

В Главе 1 диссертации представлен Литературный обзор, состоящий из 4 разделов, в которых изложена история развития жидких органических люминофоров; принципы химического строения люминофоров, обуславливающие их жидкое состояние; способы управления и настройки функциональных свойств жидких органических люминофоров (ЖОЛ); некоторые, известные к настоящему времени, области возможного применения ЖОЛ.

При прочтении литературного обзора становится понятно, что данная область химической науки находится, по сути, на одном из начальных этапов своего развития. Основные интересы исследователей первоначально были сосредоточены на способах уменьшения агрегации молекул полиароматических соединений и понижения их вязкостных характеристик; позже начали исследовать оптические свойства жидкостей такого типа и сравнивать их для разбавленных растворов и конденсированного состояния. На основании сравнения спектральных данных для растворов и

конденсированного состояния делаются выводы о эффективности солюбилизирующих групп и степени остаточной агрегации в ЖОЛ.

Некоторое внимание уделяется способности ЖОЛ переносить заряды и энергию возбужденных состояний, что открывает дополнительную потенциальную возможность для применения данного типа соединений в качестве жидких полупроводников и матриц для допированных светодиодов.

Благодаря детальному анализу доступных литературных данных автором, с участием, конечно же его научного руководителя, были вскрыты нерешенные проблемы данной научной области, и четко сформулированы **цели и задачи**, которые предстояло решить в ходе работы над диссертацией. Если коротко, то **основной целью** данной работы являлась разработка новых жидких люминесцентных олигомеров, излучающих свет в различных областях видимого спектра и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами, а также исследование их сцинтилляционных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующий **ряд задач**, а именно:

- 1) Прежде всего необходимо определить наиболее эффективную солюбилизирующую группу (СГ) для подавления π - π -агрегации сопряженных люминесцентных олигомеров;
- 2) Затем должны быть синтезированы жидкие сопряжённые люминесцентные олигомеры с использованием найденной универсальной и эффективной СГ, излучающие свет в различных областях видимого спектра, от синего до красного;
- 3) После доказательства чистоты и строения полученных олигомеров необходимо всесторонне изучить их термические, реологические и оптические свойства и установить взаимосвязи между их структурой и свойствами;

- 4) На основании результатов исследования выбрать перспективные олигомеры для испытания в качестве жидких сцинтилляторов.

В Главе 2 приводится Экспериментальная часть, в которой на 30 страницах представлены методы получения приблизительно 54 соединений, которые синтезировал автор в ходе работы над диссертацией. Нужно отметить, что все соединения были полностью охарактеризованы спектроскопией ЯМР ^1H и ^{13}C , при необходимости – ЯМР ^{29}Si , а для новых веществ дополнительно приведены масс-спектры и данные элементного анализа, что позволило полностью доказать их строение и чистоту.

После описания синтетических методов следует подробное перечисление всех физико-химических методов, которые были применены автором для исследования свойств впервые полученных соединений – жидких органических люминофоров. Среди использованных методов представлены ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопия, спектроскопия масс-МАЛДИ, малоугловой и широкоугловой рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, спектрофотометрия и люминесцентная спектроскопия, поляризационно-оптическая микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, элементный анализ и гельпроникающая хроматография. Весь использованный комплекс физико-химических методов позволил составить достаточно полное представление о структуре молекул и о межмолекулярных взаимодействиях в новых жидких органических люминофорах, что важно для последующего практического их применения.

В Главе 3 представлены полученные результаты работы и их подробное обсуждение.

На первом этапе исследования автору предстояло установить наиболее эффективные солюбилизирующие группы (СГ) и выяснить влияние типа СГ на агрегатное состояние, а также на термохимические, реологические,

оптические и электрохимические свойства жидких органических люминофоров. Данную непростую задачу автор решил при помощи синтеза серии из 8 модельных олигомеров на основе 2,2'-бифенил-4,4'-диилтиофена, со структурой SG-Th-C₆H₄-C₆H₄-Th-SG, которые различаются лишь строением концевых солюбилизирующих групп, которых решено было использовать в количестве двух штук, что является минимальным количеством для линейных олигомеров подобного типа. Нужно отметить, что большое количество СГ сильно повышает растворимость олигомеров и способствует их переводу в жидкое состояние, однако может сильно усложнить их получение из-за необходимости введения СГ в каждое мономерное звено. Таким образом, подход, использующий минимальное число СГ на концах молекулы, без сомнения, заслуживает внимания и является перспективным. Однако здесь на первый план выходит уже именно эффективность СГ, т.е. эффективность ее воздействия на конденсированное состояние вещества, способствующего образованию олигомера именно в жидком агрегатном состоянии.

Как было уже указано выше, автор успешно синтезировал ряд из 8 модельных олигомеров с двумя концевыми группами, в качестве которых были выбраны гексильная, додецильная, 2-бутилоктильная, тригексилсилильная, трис(триметилгексил)силильная, трис(2-бутилоктил)силильная и две различные алкилолигодиметилсилоксановые группы. Все модельные соединения были получены в чистом виде с высокими выходами и полностью охарактеризованы при помощи методов ЯМР, масс-спектропии МАЛДИ и элементным анализом. Исследование методами ТГА, ДСК и ПОМ показало, что используя различные типы концевых СГ и степень их разветвлённости, можно действительно эффективно регулировать их агрегатное состояние, термическую стабильность, фазовое поведение и вязкость олигомеров. При этом два соединения с концевыми триалкилсилильными (тригексилсилильными и трис(2-бутилоктил)силильными) группами являются жидкостями с

относительно невысокой вязкостью. При исследовании спектров поглощения и люминесценции оказалось, что тип концевых заместителей при сопряжённых олигомерах не оказывает заметного влияния на оптические и фотофизические свойства их разбавленных растворов. В тоже время наблюдается заметное влияние типа СГ на оптические свойства олигомеров в конденсированном состоянии. Наибольшее сходство спектров поглощения и люминесценции в конденсированном состоянии и в разбавленных растворах наблюдается для олигомеров с триалкилсилильными сольбилизирующими группами, что говорит об том, что триалкилсилильные группы эффективно подавляют межмолекулярное π -стекинговое взаимодействие между молекулами олигомеров и препятствуют образованию кристаллических фаз в конденсированном состоянии. В тоже время для олигомеров с концевыми алкильными и олигодиметилсилоксаналкильными группами наблюдается значительные отличия оптических спектров растворов и в пленках, что говорит о недостаточном подавлении агрегации сольбилизирующими группами таких типов. Дополнительно проведенные электрохимические исследования показали, что что тип СГ не оказывает существенного влияния на потенциалы восстановления и окисления сопряжённых олигомеров на основе TRPT и, как следствие, на рассчитанные значения энергий уровней ВЗМО и НСМО, которые равны $-5,95$ эВ и $-2,20$ эВ, соответственно. Таким образом, на первом этапе диссертационного исследования при помощи комплекса физико-химических методов автору удалось надежно установить, что что способность подавлять межмолекулярные взаимодействия увеличивается по мере увеличения длины и разветвлённости СГ. Олигомеры с триалкилсилильными группами имеют близкие к их растворам спектры поглощения и люминесценции и довольно высокие квантовые выходы флуоресценции в конденсированном состоянии; кроме того, некоторые из них являются жидкостями с невысокой вязкостью. Кроме того, использование триалкилсилильных СГ значительно

повышает термостабильность сопряжённых олигомеров. Таким образом, можно сделать основной вывод, что триалкилсилильные СГ являются мощным инструментом для перевода в жидкое агрегатное состояние высококристаллических олигомеров с жестким сопряженным фрагментом.

На втором этапе диссертационного исследования автор сосредоточился на использовании именно триалкилсилильных групп и постарался выяснить, какая из имеющихся в наличии групп такого типа является наиболее эффективной. С этой целью было синтезировано две серии модельных ароматических олигомеров на основе 1,4-дифенилбензотиадиазола и 1,4-бис(бифенил-4-ил)бензотиадиазола с указанными триалкилсилильными концевыми группами. Из полученных шести олигофениленов три соединения оказались жидкими, это два вещества с трис(2-бутилоктил)силильными (PBP-BO и PPBPP-BO) и одно с тригексилсилильной (PBP-H) группами. Именно для этих соединений положения максимумов поглощения и люминесценции в жидком конденсированном состоянии наиболее близки к спектрам в разбавленных растворах. Для остальных трех олигомеров с большей длиной сопряжения при повышении вязкости и переходе к жидкокристаллическому или твердому состоянию спектры люминесценции сдвигаются в длинноволновую область. Таким образом, на втором этапе выполнения работы получена важная информация о том, что трис(2-бутилоктил)силильные сольбилизирующие группы наиболее эффективно подавляют агрегацию сопряжённых олигофениленов, что, в свою очередь, позволило автору получить два новых ЖОЛ на основе жидких олигофениленов с центральным бензотиадиазольным звеном, излучающим свет в голубой и зелёной области видимого спектра. Тем не менее, согласно термохимическим данным, соединения с такой СГ обладают меньшей термической и термоокислительной стабильностью по сравнению с аналогами. Кроме того, при сравнении фазового поведения и реологических свойств PBP-H и PBP-BO было выявлено, что олигомер с трис(2-

бутилоктил)силильной группой характеризуется более высоким уровнем межмолекулярных взаимодействий, что может снизить потенциал применения подобных олигомеров там, где требуется высокая текучесть материала. Поэтому в дальнейшем для снижения межмолекулярных взаимодействий люминесцентных олигомеров автор решил использовать более простые с точки зрения и синтеза, и доступности исходных реагентов тригексилсилильные СГ.

На третьем этапе диссертационной работы автор решил убедиться в эффективности тригексилсилильной СГ для подавления межмолекулярного взаимодействия между молекулами люминофоров более сложного строения, а именно, разветвлённых олигоарилсиланов, содержащих RBP и RPBPP центральные фрагменты и присоединенные к ним при помощи силанового мостика небольшие дендритные битиофеновые фрагменты; данные битиофеновые фрагменты могут играть роль «молекулярной антенны», поглощая кванты света и передавая энергию возбуждения на олигофениленовый центральный фрагмент по Ферстеровскому механизму. Данный класс соединений интересен тем, что обладают эффектом внутримолекулярного переноса энергии и могут выступать в качестве смесителей спектров фото и электролюминесценции, что находит применение в различного рода датчиках, в том числе и сцинтилляторах. Благодаря наличию четырех тригексилсилильных солубилизирующих групп оба полученных олигомера являются жидкостями с довольно большими значениями вязкостей, что является следствием высоких молекулярных масс и разветвленной структуры. В целом, в результате исследования данной пары соединений установлено, что близость значений максимумов поглощения и люминесценции для полученных ЖОЛ с «эффектом молекулярной антенны» как в растворе, так и в тонком слое чистого вещества, свидетельствует о низком уровне межмолекулярных π - π взаимодействий данных соединений. Таким образом, важным результатом данного этапа является подтверждение того, что тригексилсилильные

СГ обладают высокой солубилизирующей способностью, позволяющей получать жидкие олигомеры и с большей молекулярной массой и довольно сложной разветвлённой структурой. Полученные первые ЖОЛ с эффектом «молекулярной антенны» обладают уникальными спектральными свойствами и эффективным переносом энергии не только в растворе, но и конденсированном состоянии.

На следующем этапе своей работы автор решил расширить спектральный диапазон создаваемых им ЖОЛ на основе бензотиадиазола и для этого синтезировал аналоги полученных им ранее олигофениленовых ЖОЛ, но в которых все фениленовые звенья заменены на тиофеновые. Также в качестве центрального фрагмента, кроме бензотиадиазола, был использован дифторированный аналог – 4,5-дифторбензотиадиазол. Полученные олигомеры получили хорошо зарекомендовавшие себя ранее тригексилсилильные концевые солубилизирующие группы. В отличие от аналогичных олигофениленов, все полученные олиготиофены с центральным бензотиадиазольным блоком оказались жидкими веществами при комнатной температуре. При сравнении олигофениленов РВР-Н и РРВРР-Н с олиготиофенами ТВТ-Н и ТТВТТ-Н наблюдается тенденция к снижению межмолекулярных взаимодействий, что проявляется в уменьшении значений $T_{ст}$. Также оказалось, что полученные олиготиофены обладают заметно меньшими величинами вязкости, по сравнению с соответствующими олигофениленами. Что касается оптических свойств, то спектры поглощения и люминесценции данных соединений при переходе от растворов к плёнкам заметно уширяются, а максимумы сдвигаются в длинноволновую область. Автор считает, что это можно объяснить как разным полем окружения, так и неполным соответствием конформации молекулы в конденсированном состоянии и конформации в растворе. Электрохимическое исследование этих четырех олигомеров показало, что при увеличении количества тиофеновых звеньев происходит повышение энергетических уровней, главным образом ВЗМО, а при введении атомов

фтора в центральный ВТ-фрагмент – понижение уровней, что было, в принципе, ожидаемо и хорошо согласуется с данными оптических исследований. На основании всестороннего изучения термостабильности, фазового поведения, реологических и оптических свойств олиготиофенов с центральным бензотиадиазольным фрагментом выявлено, что тригексилсилильной СГ достаточно для получения жидких сопряжённых олиготиофенов, что позволило получить жидкие люминофоры, обладающие излучением в жёлтом, оранжевом и красном диапазоне видимого спектра. Было показано, что олиготиофены менее склонны к агрегации по сравнению с олигофениленами, однако, не смотря на возможность их более лёгкого перевода в жидкое агрегатное состояние путём введения тригексилсилильных СГ, межмолекулярные взаимодействия олиготиофенов остаются достаточно сильными, что проявляется в смещении спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, а также существенным снижением квантового выхода люминесценции при переходе от раствора к тонким плёнкам. Разработанный подход позволяет получать жидкие олигомеры с излучением в различных спектральных диапазонах, но их квантовый выход люминесценции пока остаётся невысоким, что открывает горизонты для поиска новых вариантов молекулярного дизайна ЖОЛ с более эффективным излучением в длинноволновой области видимого спектра.

В поисках новых структур ЖОЛ с высокоэффективной люминесценцией в длинноволновой области автор на следующем этапе работы решил использовать донорно-акцепторную стратегию молекулярного дизайна и отказаться от использования тиофеновых звеньев. Вместо донорных блоков тиофена было решено использовать донорные фрагменты трифениламина, поскольку они также являются эффективными для повышения энергии ВЗМО и уменьшения ширины запрещенной зоны, что, таким образом, должно приводит к сдвигу полос люминесценции в длинноволновую область. Из двух синтезированных олигоариламинов с

бензотиадазольными центральными фрагментами и четырьмя концевыми тригексилсилильными группами жидкостью оказался только один, что тем не менее, лишний раз может говорить о перспективности использования тригексилсилильных концевых групп для перевода сопряженных олигомеров в жидкое состояние. Важно, что эффективность люминесценции олигомеров с трифениламиновыми фрагментами оказалась заметно выше, чем у олигомеров с тιοфеновыми фрагментами, излучающими в схожих спектральных диапазонах, а люминесцируют они в близких спектральных диапазонах. Таким образом, путем замены олиготиофеновых звеньев на триариламиновые, автору удалось синтезировать ЖОЛ с эффективной люминесценцией в длинноволновой области.

В ходе заключительного этапа работы автор проверил возможность применения полученных им новых жидких органических люминофоров в качестве сцинтилляторов, т.е. в качестве рабочих сред детекторов ионизирующего излучения. В качестве такового были выбраны альфа-частицы с энергией 5.15 МэВ, а в качестве испытуемых ЖОЛ – три синтезированных автором соединения с тригексилсилильными и трис(2-бутилоктильными)силильными группами РВР-Н, РВР-ВО и РРВРР-ВО с центральными фрагментами на основе бензотиадазола с фениленовыми и бифениленовыми циклами, поскольку данные вещества подходят по нескольким параметрам, а именно, обладают высокими квантовыми выходами люминесценции в конденсированном состоянии (45–52%), массовая доля центрального люминесцирующего фрагмента составляет 21–34% (что недостижимо для классического жидкого сцинтиллятора на основе раствора пара-терфенила в ксилоле, концентрация которого не превышает 5%) и величина стоксова сдвига составляет 4900–5100 см⁻¹, что является достаточно большой величиной и исключает поглощение люминофором излученных им квантов света. Испытание показало, что величины световыхода сцинтилляторов на основе двух новых ЖОЛ, а именно, на

основе РВР-Н, РВР-ВО в 1.7 раза превышают результат, наблюдаемый для стандартного растворного сцинтиллятора на основе р-терфенила, что объясняется высокой концентрацией люминесцирующих фрагментов в объеме сцинтиллятора. Полученные результаты указывают на перспективность использования данного нового типа ЖОЛ в детекторах ионизирующих излучений, а величины световых выходов автор предполагает в дальнейшем увеличить при помощи направленного дизайна и оптимизации молекулярной структуры жидких органических люминифоров.

По результатам работы сформулированы логичные и ценные с фундаментальной и прикладных точек зрения выводы.

После прочтения литературного введения и всей диссертации в целом, возникло несколько вопросов и замечаний:

1. В некоторых случаях спектры полученных в работе новых ЖОЛ в растворе и в конденсированном состоянии несколько отличались по форме и положению максимумов. Какова остаточная агрегация ЖОЛ, и можно ли ее как-то измерить или рассчитать?
2. Оценивали ли фотостабильность или радиационную стабильность полученных ЖОЛ? В лит.обзоре несколько раз было упомянуто, что ЖОЛ демонстрируют заметно большую фотостабильность, по сравнению с аналогами без заместителей (например, на странице 19, для ЖОЛ на основе соединений антрацена). Поскольку предполагается использовать получаемые олигомеры в качестве сред для сцинтилляторов, то исследования их стабильности по отношению к свету и радиации может иметь важное значение. Нужно отметить, что многие органические вещества не являются стойкими к действию радиации и это, в действительности, является одной из проблем органических сцинтилляторов.
3. Небольшое замечание по синтезу соединений TRPT-BuOct (стр. 111) и РВР-ВО, РРВРР-Н, РРВРР-МН, РРВРР-ВО (стр. 129). Возможно,

для увеличения выходов этих олигомеров стоило попробовать использовать другой катализатор кросс-сочетания или другие условия проведения реакции.

4. Рисунок 48 (стр. 142). На схеме превращения вещества **8a** в битиофен **19** не указан используемый катализатор реакции Кумада.
5. Рисунок 51 (стр. 146). Возможно, стоило наложить спектры поглощения и люминесценции для растворов и для пленок для каждого вещества, чтобы сравнить форму, структуру и положения полос, как это было сделано для веществ на предыдущих этапах работы. В случае именно этих соединений видны заметные отличия, что может указывать на неполное подавление агрегации. А ведь цель – добиться именно максимальной близости спектральных характеристик для растворов и конденсированного состояния.
6. Стр.147. Кажется, что в случае соединений RBP(2T) и PPBPP(2T) сложно говорить о влиянии атома серы на синглет-триплетную конверсию. Нужны экспериментальные доказательства. Пока более вероятной причиной понижения квантового выхода представляется остаточная агрегация получившихся веществ (см. предыдущее замечание). Не исключено также влияние примесей, которые могут являться центрами рекомбинации. А возможное влияние конформаций на понижение квантового выхода можно попробовать проверить моделированием структур олигомеров, как это описано в цитируемых статьях [168, 179].

Также в тексте присутствуют несколько опечаток и неудачных грамматических конструкций. Однако нужно отметить, что **представленные замечания являются незначительными** и никак не уменьшают научные достижения автора и не искажают восприятия материала диссертации и не портят впечатления от ее анализа и прочтения.

В целом, диссертация аккуратно и красиво оформлена, **изложена на 194 страницах** и оформление ее **полностью соответствует требованиям**

ВАК. Список использованной литературы также оформлен согласно требованию ВАК и **состоит из 183 наименований.**

По материалам диссертационной работы автором **опубликовано 5 (пять) статей** в журналах из перечня ВАК, большинство из которых в журналах из первого квартиля:

1. I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, N.K. Kalinichenko [et al.] // Dyes and Pigments. – 2024. – Т. 224. – С. 112003. IF =4.5
2. Yu. N. Luponosov, D. O. Balakirev, I. V. Dyadishchev [et al.] // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – Т. 8. – С. 17074–17082. IF = 6.4
3. J. Wan, I. Dyadishchev, R. Sun [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2022 – Т. 10. – С. 17122. IF = 11.9
4. E. D. Papkovskaya, J. Wan, I. V. Dyadishchev [et al.] // Energies. – 2023 – Т. 16. – С. 3443. IF = 3.2
5. I. V. Dyadishchev, A. V. Bakirov, S. M. Peregudova [et al.] // Mendeleev Communications. – 2023 – Т. 33. – С. 393–396. IF = 1.9.

Высокие величины импакт-факторов приведенных солидных международных журналов, в которых публикуется диссертант, является подтверждением **высокой значимости** научного направления и **высокого уровня научных результатов**, которые были получены при работе над диссертацией. Кроме того, полученные результаты были представлены автором **на девяти международных конференциях.**

Таким образом, считаю, что представленная работа Дядищева Ивана Васильевича «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами», **по новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам соответствует требованиям п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней»,** утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., а сам ее автор, И. В. Дядищев,

достоин и заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения, химические науки».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, РАН

Куклин Сергей Александрович



21.05.2024 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения.

Контактные данные:

E-mail: ineos-50@mail.ru; ineos50@gmail.com.

Тел.+7 (916) 622-59-94

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1

Подпись сотрудника ИНЭОС РАН Куклина С.А. заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук  /Гулакова Елена Николаевна

