

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «13» июня 2024 г. № 5

О присуждении Дядищеву Ивану Васильевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 11 апреля 2024 года, протокол № 2, 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), 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Дядищев Иван Васильевич 20.06.1996 г.р. в 2019 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Липецкий государственный технический университет», г. Липецк. С 2019 г. по 2023 г. проходил обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2020-2022 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Отделе органической электроники, Лаборатории полимерных солнечных батарей ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории полимерных солнечных батарей ИСПМ РАН, была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 19 декабря 2023 г., протокол № 15.

Научный руководитель – **Лупоносов Юрий Николаевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией

полимерных солнечных батарей, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Куклин Сергей Александрович, доктор химических наук; старший научный сотрудник Лаборатории физической химии полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), г. Москва.

Князева Екатерина Александровна, кандидат химических наук; старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, (ИОС УрО РАН), в своем положительном отзыве, составленном к.х.н., научным сотрудником лаборатории гетероциклических соединений Квашниным Юрием Анатольевичем, и утвержденном директором ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, д.х.н., профессором РАН Вербицким Егором Владимировичем, отмечает актуальность диссертационной работы Дядищева И.В., посвященной синтезу и свойствам жидких люминесцентных сопряжённых олигомеров с триалкилсилильными концевыми группами. Диссертационная работа Дядищева И.В. связана с развитием перспективного направления современной органической химии и посвящена дизайну и развитию новых способов синтеза и модификации жидких органических люминофоров, включающих различные ароматические и гетероциклические фрагменты, их последующую модификацию с целью получения и исследования органических соединений, которые обладают массой преимуществ перед другими классами

люминесцентных материалов, такими как перспективные физико-химические, фотофизические и электрохимические свойства, и представляют интерес для создания различных устройств на их основе.

Анализ диссертационной работы Дядищева И.В. позволяет заключить, что автором были разработаны и применены стратегии синтеза новых хромофоров, содержащих различные функциональные фрагменты, позволяющие получать целевые соединения с использованием простых синтетических процедур на основе легкодоступных соединений, а также с филигранной точностью настраивать свойства целевых соединений в необходимом исследователю диапазоне. Это позволило синтезировать соединения, характеризующиеся высоким значением квантового выхода флуоресценции, а также оптимальными температурами стеклования и реологическими свойствами.

Актуальность работы обусловлена поиском альтернативных методов синтеза и модификации новых жидких люминесцентных олигомеров, излучающих свет в различных областях видимого спектра и в установлении взаимосвязей между их химической структурой и физико-химическими свойствами. Диссертант предложил синтетический подход к новым ЖОЛ, содержащим универсальные и эффективные СГ, продемонстрировал взаимосвязь структуры и свойств синтезированных соединений. Важнейшей частью исследования является всестороннее изучение физико-химических свойств целевых структур. Дядищевым И.В. разработаны солубилизирующие группы на основе триалкилсиланов, с использованием которых получены новые жидкие сопряженные олигомеры, обладающие высоким квантовым выходом люминесценции в растворах и пленках, высокой термической и термоокислительной стабильностью, низкими температурами стеклования и вязкостью пригодных для использования в различных областях органической электроники и фотоники. В ряду сконструированных диссертантом молекул присутствуют перспективные кандидаты для сцинтилляционных устройств. Таким образом, Иваном Васильевичем показан широкий спектр практического

применения синтезированных соединений, что подтверждает **практическую значимость** исследования.

Диссертационная работа Дядищева профессионально и грамотно написана, а научные положения, выводы и рекомендации, сделанные диссертантом, обоснованы. Выбор объектов исследования, поставленные задачи, методы их решения убедительно аргументированы. Автореферат хорошо и подробно передает содержание диссертации. Работы выполнены на высоком экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов исследования, в том числе ЯМР спектроскопии, элементного анализа, метода термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационной оптической микроскопии (ПОМ), метода ротационной вискозиметрии, абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии (ЦВА), что обуславливает достоверность полученных результатов.

Автором проделана обширная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов. Результаты диссертационной работы оригинальны и опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований. Дядищев И.В. является сформировавшимся специалистом в области химии высокомолекулярных соединений (ВМС). Он свободно владеет методами синтеза, способен самостоятельно планировать получение сложных структур и успешно решать поставленные задачи.

В отзыве ведущей организации высказаны следующие замечания:

- присутствуют немногочисленные опечатки, в частности на странице 112 выход красителей **TPPT-Bu-3SiO** и **TPPT-Bu-6SiO** в тексте указан 32% и 45% соответственно, а на рисунке **29** 70-90%;

- бросается в глаза отсутствие ссылок во введении и отсутствие данных элементного анализа либо данных HRMS для соединений, служащих исходными либо полупродуктами.

Также к диссертанту возник ряд вопросов:

- Исходя из каких соображений выбирается температура и время отжига органических соединений?
- Как бы вы охарактеризовали перспективы развития дальнейших исследований в данном направлении?

Диссертационная работа Дядищева Ивана Васильевича по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Иван Васильевич Дядищев заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения; химические науки.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв к.х.н., заведующего лабораторией фоточувствительных и электроактивных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Аккуратова Александра Витальевича, положительный. Содержит следующие вопросы:

- 1) Реакцию, по которой из тиофена получают соединения 8a-c, автор называет реакцией сдваивания. Насколько верно использовать этот термин в случае получения несимметричного соединения из различающихся фрагментов?

- 2) На стр. 13 сообщается, что жидкое состояние олигомеров установлено методом ДСК. Этот факт невозможно установить визуально?
- 3) Спектры фотолюминесценции некоторых соединений имеют сложные полосы с несколькими максимумами. В случае же олигомеров РВР-Н и РРВРР-Н полосы имеют один максимум. Как можно объяснить различия в форме полос?
- 4) Довольно часто ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) органических фотоактивных соединений определяют из оптических спектров (из края длинноволновой полосы поглощения или точки пересечения полос поглощения и эмиссии). Почему в работе ШЗЗ определяется с помощью циклической вольтамперометрии?
- 5) Из данных таблицы 1 видно, что температура разложения (на воздухе) для ТРРТ-Нех ниже, чем у кремнийсодержащего ТРРТ-Si-Нех, в то время как для пары ТРРТ-BuOст и ТРРТ-Si-BuOст наблюдается обратная зависимость. Можно также отметить, что в инертной атмосфере разложение обеих кремнийсодержащих молекул происходит при более высоких температурах, по сравнению с аналогами, включающими алкильные группы. С чем это может быть связано?

2. Отзыв к.х.н., доцента кафедры «Химии и химической технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» Костюченко Анастасии Сергеевны положительный. Не содержит вопросов и замечаний.

3. Отзыв к.х.н., доцента кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Дейнеко Дины Валерьевны положительный. Содержит следующие вопросы:

- 1) Были ли исследованы сцинтилляционные свойства композитов на основе полученных жидких люминофоров (растворы олигомеров в ксилоле, пластиковые полистирольные сцинтилляторы с добавкой жидкого люминофора и т.д.)?
- 2) Каковы перспективы использования жидких люминофоров в качестве материалов в данных композитных материалах?

Соискатель Дядищев Иван Васильевич имеет 5 опубликованных работ в журналах из перечня ВАК, 4 из которых в журналах первого квартиля, в которых изложены основные результаты диссертации. Результаты работы были представлены на 9 ведущих международных конференциях: XXVI, XXVII и XXX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Россия, Москва, 2019, 2020 и 2023); VI, VII, VIII и IX Международной осенней школе–конференции по органической электронике «IFSOE» (Россия, Московская область, 2020–2023); VIII Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Россия, Москва, 2020); IV Международной научной конференции / VI всероссийский молодёжный форум «Наука будущего – Наука молодых» (Москва, Россия, 2021).

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Dyadishchev, I.V. Liquid benzothiadiazole-based organic luminophores emitting light from the blue to red spectral region: synthesis, properties, and application in liquid scintillators / I.V. Dyadishchev, D.O. Balakirev, N.K. Kalinichenko [et al.] //Dyes and Pigments. – 2024. – Т. 224. – С. 112003. IF = 4.5
2. Luponosov, Yu. N. In search of efficient solubilizing groups for liquid and luminescent oligo(phenylenethiophene) chromophores / 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. Wan, J. 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 [et al.] //

4. Papkovskaya, E. D. Improving the Efficiency of Organic Solar Cells via the Molecular Engineering of Simple Fused Non-Fullerene Acceptors / E. D. Papkovskaya, J. Wan, I. V. Dyadishchev [et al.] // *Energies*. – 2023 – Т. 16. – С. 3443. IF = 3.2

5. Dyadishchev, I. V. NIR-absorbing donor–acceptor molecules based on fused thienopyrroloindole / I. V. Dyadishchev, A. V. Bakirov, S. M. Peregodova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2023 – Т. 33. – С. 393–396. IF = 1.9.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью ученых-экспертов, и наличием у них научных публикаций в области синтеза и исследования физико-химических свойств сопряженных олигомеров и полимеров, а также применения их в качестве функциональных материалов для органической электроники.

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 разветвлённого 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 солюбилизирующих групп. В результате было установлено, что тригексилсилильные солюбилизирующие группы 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 разветвлённого строения (олигоарилсиланы), которые обладают эффективным внутримолекулярным переносом энергии. Реологические исследования показали, что все полученные жидкие олигомеры являются ньютоновскими жидкостями. Вследствие увеличения 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 солюбилизирующими группами (СГ), препятствующими π - π взаимодействиям и возникновению агрегации сопряжённого фрагмента. Жидкие органические люминофоры имеют множество преимуществ перед другими классами люминесцентных материалов. Так, благодаря объёмным солюбилизирующим группам, 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 жидких органических люминофоров, в этой области существует ряд недостатков и пробелов. Так, количество существующих ЖОЛ относительно невелико, также недостаточно хорошо исследована взаимосвязь между структурой жидких органических люминофоров 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 солюбилизирующими группами 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 жидкие органические люминофоры 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 солюбилизирующие группы 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.

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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

- 1) Какой интервал температур, при котором олигомеры должны быть жидкие, востребован для разработки различных функциональных устройств, в которых они могут применяться?
- 2) Вы подчеркиваете в докладе и в одном из выводов, что полученные олигомеры относятся к новому поколению сцинтилляторов. Что у Вас является критерием отнесения полученных олигомеров к новому поколению?
- 3) Вы показываете спектр поглощения в блоке и растворе – о каком растворе идет речь? Какая концентрация раствора? Что значит в блоке?
- 4) А если твердое вещество растворить? Например, получили жидкий суперсцинтиллятор, а если сделать из твердого тот же самый раствор, что будет с эффективностью?
- 5) Согласно таблице эффективности, эффективность в растворе выше, чем в состоянии блока. Что предпочтительнее – раствор или блок?
- 6) Можно ли предсказать радиационную стойкость, фотостойкость этих веществ? Вы показали установку с альфа-частицами, под воздействием альфа-частиц идет деструкция, оценивали ли Вы стойкость Ваших компонентов?

- 7) Можно посмотреть литературные данные. Если у Вас была установка, Вы могли бы облучить вещество и сравнить с чистым, посмотреть, изменилась ли эффективность или нет, это тривиальная вещь.
- 8) Видите ли Вы нишу для данного рода объектов? Известно, что сцинтилляторы нужны в ядерных исследованиях как позиционные датчики, когда идет разлет частиц, а также как ловушки для нейтрино. Есть ли какая-то более камерная ниша для Ваших объектов? Что это за ниша?
- 9) Попробуйте сформулировать самую оригинальную часть Вашего исследования. Какую-то сложную синтетическую задачу Вам пришлось решить? Что на Ваш взгляд является более оригинальным?
- 10) Вы показываете снижение квантового выхода, на графике снижения нет, а есть сложная зависимость, явной закономерности не видно. Когда Вы приводили плёнки, было понятно, что не все Ваши соединения способны к пленкообразованию. Есть ли какая-то закономерность, в зависимости от солюбилизирующей группы, в каком случае олигомер будет образовывать пленки, а в каком нет?

Соискатель Дядищев И.В. согласился с высказанными замечаниями, ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

- 1) Жидкими мы считаем олигомеры, которые имеют температуру стеклования меньше комнатной – меньше 25°C , и не имеют других фазовых переходов при больших температурах. В случае температурного диапазона, востребованного для жидких люминофоров, то он может быть различным. В основном, поскольку данные люминофоры подвергаются облучению и нагреванию, то они могут быть востребованы при заметно большем диапазоне температур, т.е. выше комнатной.
- 2) В данном случае под новым поколением подразумевается то, что данные олигомеры используются в индивидуальном состоянии, классические сцинтилляторы же представляет собой смесь веществ – либо это растворы,

либо полимерные матрицы, допированные каким-то люминофором, а в нашем случае это индивидуальные соединения.

- 3) Речь идет о растворе тетрагидрофурана, для исследования используются две концентрации 10^{-5} моль/л и 10^{-3} моль/л. Под блоком подразумевается вещество в чистом виде, без растворителя, жидкое или твердое.
- 4) Растворы на основе полученных твердых веществ с такой же концентрацией, которые максимально возможны у жидких, получить почти невозможно, поскольку из-за сильных взаимодействий сопряженных фрагментов, такие сопряженные олигомеры являются трудно растворимыми, и мы не можем фактически добиться такой же концентрации люминофора в единице объема, которая может быть достигнута при синтезе сразу жидких люминофоров.
- 5) Если речь идет о сцинтилляторах, то там ключевую роль играет количество излучающих центров – чем больше этих центров, тем больше люминесценции будет падать на фотоэлектронный умножитель.
- 6) К сожалению, мы не исследовали фото- и радиационную стабильности данных соединений, не было подходящего оборудования. Но, поскольку аналоги данных олигомеров уже успешно используются в сцинтилляторах, то мы предполагаем, что они будут обладать сопоставимой или даже большей стабильностью.
- 7) Да, это тривиальное исследование, но использование данного оборудования должно быть целесообразным и изначально была поставлена цель оценить эффективность люминесценции, а исследование же стабильности является более длительным, требует большей эксплуатации оборудования.
- 8) Поскольку классические жидкие сцинтилляторы представляют собой раствор люминофора в матрице, но концентрация люминофоров в этих классических сцинтилляторах достаточно маленькая и использование данных сцинтилляторов в высокотехнологичном оборудовании, требующем более компактных детекторов, может не подойти и для этих целей наиболее перспективно использование именно жидких люминофоров. Что касается детекторов, о которых Вы говорите, мы можем использовать сцинтилляторы

- с большей концентрацией люминофоров, что значительно повысит чувствительность данных сцинтилляторов к ионизирующему излучению.
- 9) Во-многом это все-таки синтез данных олигомеров, поскольку жидкие олигомеры значительно труднее подвергаются очистке. Это связано с тем, что продукты промежуточных реакций имеют схожие характеристики, время удерживания на хроматографических колонках, и поэтому добиться получения таких люминофоров в чистом виде – одна из самых сложных частей. Кроме того, стоит уделять внимание и дизайну данных олигомеров, поскольку необходимо подобрать тонкий баланс между солубилизирующей способностью заместителей и взаимодействию сопряженных фрагментов, т.к. может случиться так, что избыточное количество солубилизирующих групп может привести к парафинизации полученного олигомера. Оригинальность тоже заключается в этом. Взаимосвязь между структурой и свойствами данных олигомеров остается малоизученной, мы осуществили некий рывок – подобрали универсальную группу, которая обладает достаточно высокой эффективностью в подавлении межмолекулярных взаимодействий.
- 10) Пленкообразующие свойства во многом определяются растворимостью люминофоров – чем объемнее заместитель, тем лучше растворяется люминофор, соответственно, из люминофоров с малой растворимостью получить однородные хорошие пленки достаточно трудно. Мы отслеживаем некую общую тенденцию снижения квантового выхода для данной группы. В целом, снижение наблюдается при переходе от коротковолновых к длинноволновым, которые почти люминесцируют. Низкая эффективность люминесценции более длинноволновых люминофоров может быть обусловлена тем, что переход из возбужденного состояния в основное для коротковолновых олигомеров имеет большую энергию и если энергия больше, то меньше вероятность ее рассеивать, а когда энергия этого перехода маленькая, то большая часть этой энергии может рассеяться на колебательные движения. Это обусловлено структурой данных соединений, т.е. сопряженные фрагменты, соединенные одной связью, имеют некую

лабильность и достаточно подвижны. Видимо, этот выделяющийся олигомер имеет более жесткую структуру, что может обуславливать его более высокий квантовый выход люминесценции.

Исследование Дядищева И.В. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят заметный вклад в развитие науки и технологии в области высокомолекулярных соединений, а также органической электроники и фотоники.

Диссертационный совет считает, что диссертация Дядищева И.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 13 июня 2024 г., принято решение за решение научной задачи, имеющей значение для развития области знаний химии высокомолекулярных соединений, присудить Дядищеву Ивану Васильевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 13 докторов наук, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав, проголосовали: «за» - 13, «против» - 0, воздержавшихся нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01),
Д.х.н., чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.
13.06.2024 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович