

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Заборина Евгения Алексеевича

**«Синтез и исследование свойств новых полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в составе основной цепи или боковых заместителях»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения (химические науки)**

Диссертационная работа Заборина Е.А. посвящена важной проблеме современного полимерного материаловедения, состоящей в разработке новых подходов к синтезу полупроводниковых полимеров для применения в различных областях оптоэлектроники. Неоспоримые преимущества таких полимерных материалов состоят в относительной простоте и технологичности их переработки, возможности нанесения наноразмерных слоев большой площади из раствора, в том числе – методами принтерной печати, что открывает путь к созданию гибких дисплеев, портативных сенсоров, фотовольтаических ячеек и других оптоэлектронных устройств нового поколения. В качестве объектов исследования в диссертации Заборина Е.А. выбраны новые π -сопряженные полимеры, содержащие в основной или боковых цепях аннелированные ароматические фрагменты, которые способны придавать полимерам требуемые электрические и оптические свойства, такие как подвижность носителей заряда, ширина запрещенной зоны и т.д. Такие полимеры относительно мало исследованы, и оценка перспектив их практического применения требует глубокого анализа влияния условий синтеза на молекулярную и надмолекулярную структуру полимеров, их молекулярную массу, растворимость, электрические и оптические свойства, термо- и теплостойкость. Именно такой анализ является целью диссертационной работы Заборина Е.А., и поэтому ее актуальность и своевременность не вызывают сомнения.

Диссертационная работа Заборина Е.А. состоит из трех глав. **Глава 1** представляет собой подробный и хорошо структурированный литературный обзор, в котором подробно проанализировано состояние исследований в области синтеза [1]бензотиено[3,2-*b*][1]бензотиофена (**ВТВТ**), тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-*d*]тиофена (тетратииеноацена, **ТТА**) и их производным различными способами, а также полимеров и сополимеров на основе **ВТВТ** и **ТТА** и их физико-химическим свойствам. В результате анализа имеющихся данных было установлено, что высокая жесткость цепей описанных в литературе полимеров препятствует проявлению ими высоких полевых характеристик. Поэтому автором было принято обоснованное решение заменить жесткие полимерные цепи на более гибкие, такие как полисилоксановая и полиметакрилатная, а также ввести более длинные алкильные заместители,

во-первых, для улучшения растворимости и формирования пленок высокого оптического качества, а во-вторых, с целью создания возможности для формирования упорядоченных структур и улучшения зарядо-транспортных характеристик.

Глава 2 содержит детальное описание методик, использованных для синтеза всех серий исследованных в диссертации полимеров, включая 1) линейные полимеры на основе карбосилан-силоксановой цепи с различной длиной алкильного спейсера у фрагмента **ВТВТ**, 2) гребнеобразные полисилоксаны с варьируемыми количеством диалкилпроизводных фрагментов **ВТВТ** и длиной их концевой алкильной группы, а также с боковыми фрагментами диалкилпроизводного **ТТА**, 3) полиметакрилаты с боковыми фрагментами диалкилпроизводных **ВТВТ** с различной длиной концевой алкильной группы и алкильного спейсера.

Необходимо отметить, что в ходе выполнения диссертационной работы Забориным Е.А. был получен ряд новых и интересных результатов, изложенных в **главе 3**, которые имеют не только высокую научно-фундаментальную значимость, но и существенную практическую ценность. В первом разделе главы 3 рассматриваются различные методы синтеза полимеров на основе **ВТВТ** и **ТТА** с использованием всего арсенала методов современной химии полимеров, включая реакции поликонденсации, радикальной полимеризации и полимераналогичных превращений. В частности, для синтеза линейных **ВТВТ**-содержащих полисилоксанов была применена поликонденсация по механизму реакции гидросилилирования между диалкенил-производным **ВТВТ** и дисилоксан-производным **ВТВТ** в присутствии катализатора Карстедта. В полученных этим методом полимерах $[\text{Si-O-Si-C6-ВТВТ-C6}]_n$ и $[\text{Si-O-Si-C11-ВТВТ-C11}]_n$ фрагменты **ВТВТ** отделены друг от друга гибкими силоксановыми и полиметиленовыми спейсерами, что повышает гибкость цепи растворимость полимеров. Важным результатом здесь является тот установленный автором факт, что с ростом длины спейсера растут и степени полимеризации.

Реакция гидросилилирования между алкенил-производными **ВТВТ** с различными концевыми алкильными группами и функциональными метилсилоксановыми группами в цепях сополимеров диметилсилоксана и метилсилоксана различного состава. Необходимо отметить, что для получения таких алкенил-производных **ВТВТ** использован сложный асимметричный многоступенчатый, включающий реакции ацилирования **ВТВТ** по Фриделю-Крафтсу различными хлорангидридами, в том числе – с защищенной присоединением брома концевой двойной $\text{C}=\text{C}$ связью, восстановление карбонильных групп в продуктах ацилирования, и снятие бромной защиты. При этом автору удалось добиться высоких выходов, порядка 80%, на всех стадиях процесса. В результате были получены гребнеобразные полисилоксаны, содержащие заданное количество диалкилпроизводных фрагментов **ВТВТ** с различной длиной концевой алкильной группы (**PDMS-C11-ВТВТC6(20)**, **PDMS-C11-ВТВТ-C6(50)**, **PDMS-C11-ВТВТ-**

C6(100), PDMS-C11-BTBT-C8(10), PDMS-C11-BTBT-C8(20), PDMS-C11-BTBT-C8(50), PDMS-C11-BTBT-C8(100)), которые имели унимодальные молекулярно-массовые распределения и достаточно высокие молекулярные массы.

Этот же синтетический подход был использован автором для получения нового гребнеобразного **ТТА**-содержащего полисилоксана **PDMS-C11-ТТА-C6(20)**. Необходимо подчеркнуть, что в литературе не были ранее описаны полимеры с фрагментами **ТТА** в боковой цепи. При этом было обнаружено, что молекулярная масса полимера **PDMS-C11-ТТА-C6(20)** ниже, чем у его **BTBT** аналога – **PDMS-C11-BTBT-C6(20)** вследствие неполного присоединения алкенильного производного **ТТА** к гидридсилильным фрагментам основной цепи.

Поскольку одной из задач диссертационной работы Заборина Е.А. является изучения влияния природы основной цепи на свойства полимеров с боковыми аннелированными фрагментами, автором была разработана методика синтеза ряда метакриловых **BTBT**-содержащих мономеров с различными концевыми алкильными группами и длинами спейсера между концевой метакрилатной группой и **BTBT**-фрагментом. Эти мономеры были подвергнуты радикальной полимеризации, в результате которой был получен ряд полиметакрилатов **PMA-C6-BTBT, PMA-C6-BTBT-C6, PMA-C6-BTBT-C13, PMA-C11-BTBT-C8**. При этом было показано, что молекулярные массы полимеров возрастают с увеличением длины концевой алкильной группы.

По представленным во втором разделе главы 3 результатам изучения термических свойств синтезированных полимеров автору удалось сформулировать ряд важных в фундаментально-научном и прикладном отношении выводов. В частности, было установлено, что у **BTBT**-содержащих полимеров наблюдается возрастание температур и величин теплоты фазовых переходов с увеличением длины спейсера у линейных полимеров, содержащих **BTBT** в основной цепи, и с ростом количества фрагментов **BTBT** у привитых полимеров, содержащих **BTBT** в составе боковых заместителей. С другой стороны, замены **BTBT**-фрагментов на **ТТА**-фрагменты и полисилоксановой основной цепи на полиметакрилатную приводят к уменьшению температур и энтальпий фазовых переходов, а также снижению термостойкости.

Другая часть второго раздела главы 3 посвящена исследованию фазового поведения полученных в работе полимеров. Важным результатом этой части работы является продемонстрированное формирование в этих полимерах как упорядоченной, так и неупорядоченной смектических фаз, межслоевое расстояние и интервал существования которых определяется как природой полимерной цепи, так и количеством и строением привитых аннелированных звеньев.

Наиболее важные в практическом отношении результаты диссертационной работы Заборина Е.А. представлены в третьем разделе главы 3, в котором описаны приготовления и

свойства органических полевых транзисторов (ОПТ), в которых полученные полимеры используются в качестве активного слоя. В этой части автором показано, что для получения наибольших значений дырочной подвижности следует наносить активный слой методом вращающейся подложки, что является ценной практической рекомендацией. Важно отметить, что ОПТ на основе **ВТВТ**-содержащих полимеров достаточно стабильны в течение 30 суток хранения при нормальных условиях, в отличие от ОПТ на основе **ТТА**-содержащих полимеров, которые быстро деградируют на воздухе. При этом полученные **ВТВТ**-содержащие полимеры демонстрируют весьма высокие значения дырочной подвижности, максимальное значение которой достигает $0,01 \pm 0,005 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

В целом, диссертационная работа Заборина Е.А. производит очень хорошее впечатление, благодаря использованию широкого набора различных физико-химических методов исследования молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров, включая методы ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектроскопии, элементного анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической и просвечивающей электронной микроскопии и др., взаимная согласованность которых обеспечивает высокую надежность и достоверность полученных результатов и выводов диссертации.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно утверждать, что диссертационная работа Заборина Е.А. в полной мере отвечает критериям актуальности, научной новизны и практической значимости. Тем не менее, по диссертационной работе есть несколько вопросов и замечаний.

1. На рис. 64б показан ^1H ЯМР-спектр мономера **28a**. В тексте (стр. 124) указано на «характерные сигналы метакрилового фрагмента: кратной связи $-\text{C}=\text{CH}_2$ в областях 5,50 м.д., 6,20 м.д., концевого метила $-\text{CH}_3$ в области 2,40 м.д., а также сигнал метилена при кислороде $-\text{CH}_2-\text{O}-$ в области 4,23 м.д.». Сигнал α -метильной группы при двойной связи, которую автор называет концевым метилом, находится не при 2,4 м.д., а около 2 м.д. Это видно и далее на рис. 66 для ^1H ЯМР-спектра мономера **28c**. Таким образом, неясно, к чему относится сигнал при 2,4 м.д. в спектре **28a**, который отсутствует в спектре **28c**. Кроме того, вызывает сожаление, что в диссертации не приведен ^1H ЯМР-спектр полимера **РМА-С6-ВТВТ-С6**, который получается из мономера **28a** и растворим.

2. Рис. 75 и его обсуждение в тексте содержат много неясностей и ошибок:

а) на рис. 75 черные кривые соответствуют первому нагреву, а красные – охлаждению. Эти обозначения перепутаны во вставках на рис. 75а и 75г;

б) в тексте сказано (стр. 138): «на первом нагреве у **РМА-С6-ВТВТ** наблюдается полимодальный широкий пик с максимумом 65°C (7 Дж/г) и мономодальный пик при 170°C (6 Дж/г) в то время,

как у **РМА-С11-ВТВТ-С8** полимодальный широкий пик с максимумом 64°C (9 Дж/г) и мономодальный пик при 157°C (7 Дж/г)». Судя по расположению пиков на рис. 75а (**РМА-С6-ВТВТ**) и 75г (**РМА-С11-ВТВТ-С8**), положение мономодальных пиков на кривых первого нагрева этих полимеров перепутано: для **РМА-С6-ВТВТ** мономодальный пик находится при 157°C (рис. 75а), а для **РМА-С11-ВТВТ-С8** – при 170°C (рис. 75г). Аналогичным образом, в тексте перепутаны положения максимумов на кривых охлаждения этих полимеров: пик при 132°C наблюдается не у **РМА-С6-ВТВТ**, а у **РМА-С11-ВТВТ-С8** (рис. 75г), тогда как пик при 150°C наблюдается не у **РМА-С11-ВТВТ-С8**, а у **РМА-С6-ВТВТ** (рис. 75а). То же относится и к обсуждению пиков на кривых второго нагрева этих полимеров. Эти же расхождения перенесены в табл. 10. Вероятнее всего, перепутаны рис. 75а и 75г;

в) Обсуждение рис. 75б, на котором приведены ДСК кривые для **РМ-С6-ВТВТ-С6**, в тексте (стр. 139) не согласуется с тем, что на нем представлено. Так, пик «на кривой ДСК при первом нагреве при 40°C (23 Дж/г)» отсутствует напрочь на черной кривой рис. 75б, пик на кривой охлаждения (красная кривая) находится не при 176°C, как указано в тексте, а, на глаз, при 160°C, и также напрочь отсутствует заявленный пик «на кривой второго нагревания 35°C (14 Дж/г)». При этом отсутствующие низкотемпературные пики имеют большие, сравнительно с высокотемпературными пиками, значения энтальпий, при которых они должны были бы быть видны явно на кривых ДСК. Неясно, с какими процессами могли бы быть связаны столь низкотемпературные и интенсивные пики.

3. Как можно объяснить, что кривые ГПХ полимера **[Si-O-Si-C11-ВТВТ-C11]_n** на рис. 52 далеко не унимодальны, а индексы полидисперсности далеки от 2, как должно было бы быть в случае относительно «беспроблемно» протекающей поликонденсации?

4. Чем можно объяснить тот факт, что метод Лэнгмюра-Блоджетт, в отличие от метода полива на вращающуюся подложку, дает непригодные для изготовления ОПТ пленки?

5. На стр. 149 указано, что ОПТ, изготовленные из **PDMS-C11-ВТВТ-С6(100)** не проявили полупроводниковых свойств. Есть ли какое-то, хотя бы гипотетическое объяснение этому факту, при том, что **PDMS-C11-ВТВТ-С8(100)**, обладает такими свойствами (табл. 11)?

6. Для повышения потенциала практической реализации результатов работы было бы желательно указать возможные причины снижения дырочной проводимости ряда синтезированных полимеров при хранении в нормальных условиях.

Необходимо отметить, что сделанные замечания носят редакционный или дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертация Заборина Евгения Алексеевича на тему: «Синтез и исследование свойств новых полимеров, содержащих

доктор химических наук, Научный руководитель филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений

Arms

Контактные данные: Тел.: +7-812-3237407, e-mail: yakimansky@yahoo.com

Специальность, по которой официальным оппонентом была защищена диссертация: 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Адрес места работы: 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. 31, Россия

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений (филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС)

Сайт ПИЯФ: <https://www.pnpi.nrcki.ru/>

Сайт филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС: <https://macro.ru/>

Подпись А. В. Якиманского заверяю:

И.о. директора филиала
НИЦ «Курчатовский институт»
ПИЯФ – ИВС, к.ф.-м.н.

1 декабря 2025 г.

Ларин Сергей Владимирович

