

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Заборина Евгения Алексеевича на тему: «Синтез и исследование свойств новых полимеров, содержащих аннелированные фрагменты в составе основной цепи или боковых заместителях» по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Для π -сопряженных органических материалов важной областью применения является их использование в молекулярных органических полупроводниках в качестве активного слоя органических устройств, в основе использующих перенос заряда, электрона с перспективой создания гибкой электроники. В частности, органические полупроводники (с возможностью переноса заряда за счет и электронной, и дырочной проводимости) являются ключевыми компонентами для реализации OLED-устройств и устройств на органических светоизлучающих транзисторах (OLET). Как органические полупроводниковые материалы, олигомерные и полимерные тиофены обычно имеют хорошую растворимость и их легко модифицировать, так что их свойства можно легко регулировать для различных применений. Электронодонорные и электроноакцепторные группы широко используются для варьирования энергетических уровней и свойств тиофеновых производных. И межмолекулярные взаимодействия, и морфология тонких пленок олигомеров и полимеров могут резко изменяться при модификации структуры тиофеновых производных. Поэтому для целенаправленного получения материалов с определенным набором характеристик очень важны работы, направленные на изучение корреляции состава и структуры на свойство тиофенсодержащих соединений.

Диссертационная работа Заборина Евгения Алексеевича посвящена синтезу производных бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (ВТВТ), тиено[3,2-b]тиено[2',3':4,5]тиено[2,3-d]тиофена (ТТА) и новых полимеров, содержащих

фрагменты **ВТВТ** и **ТТА** в составе основной цепи или боковых заместителей, а также выявление закономерностей «структура–свойство» для полученных функциональных полимерных материалов. Поставленная в диссертационной работе задача является **актуальной фундаментальной задачей**, решение которой имеет **большое значение для практических целей**, ведущее к разработке инновационных материалов для органической электроники.

Диссертационная работа Заборина Евгения Алексеевича содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы. Обзор литературы включает 124 ссылки современной литературы и посвящён описанию синтеза производных **ВТВТ** и **ТТА**, а также полимеров с включением перечисленных тиофеновых производных. В литературном обзоре рассматриваются полупроводниковые свойства тиофен-содержащих полимеров и их использование в различных видах оптоэлектронных устройств. В выводах по литературному обзору отмечается, что примеры полимеров с включением фрагментов **ВТВТ** и **ТТА** немногочисленны. Кроме того, зачастую гребнеобразные полимеры не проявляют полевые характеристики. Следовательно, тема диссертационной работы мало разработана в настоящее время, она требует как синтеза новых производных, так и детальное изучение характеристик полученных целевых продуктов. Таким образом, литературный обзор подчеркивает высокую актуальность проведенных в диссертации работ.

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены по четырем основным направлениям: 1) синтез полимеров, содержащих фрагмент **ВТВТ** в составе основной цепи, а также в составе привитых полисилоксанов и привитых полиметакрилатов, в которых фрагменты **ВТВТ** являются боковыми заместителями; 2) синтеза полимера, содержащего **ТТА** производного в составе боковой цепи; 3) термические свойства и фазовое поведение синтезированных полимеров; 4) электрические свойства синтезированных полимеров. Таким образом, материал диссертации отражает

как методы получения неизвестных ранее полимеров, так и полную характеристику полученных материалов и раскрывает потенциал их применения.

Целью синтетической части диссертационной работы по первому направлению явилось получение линейных полимеров на основе карбосилан-силоксановой цепи с различной длиной алкильного спейсера у фрагмента **ВТВТ**. В основе реакции получения лежит реакция гидросилилирования между диалкенил-производным **ВТВТ** и дисилоксан-производным **ВТВТ**. Цель синтеза — получение впервые полимеров, сочетающих жесткие фрагменты **ВТВТ** и подвижные цепочки. Также с участием фрагмента **ВТВТ** были разработаны гребнеобразные полимеры по реакции гидросилилирования соответствующих производных с полиметилсилоксанами в сухом толуоле в присутствии катализатора Карстеда при 60°C. Из метакриловых мономеров с различными **ВТВТ** содержащими группами реакцией радикальной полимеризации с использованием AIBN в качестве инициатора в кипящем бензоле получены полиметакрилатные полимеры. Были предложены методы слежения за реакцией с использованием ЯМР-спектроскопии и выделения путем деления реакционной смеси на препаративной гель-проникающей хроматографии.

По второму направлению по реакции гидросилилирования между диалкенил производным **ТТА** и ПДМС с 20%-ным содержанием гидридсилильных групп был синтезирован привитой полисилоксан, содержащий фрагменты **ТТА** в составе боковых заместителей.

Большой объем работ был выполнен по третьему направлению, связанному с изучением термостабильности, термоокислительной стабильности, а также по анализу фазовых переходов в полученных полимерах. Установлено, что введение различных по длине фрагментов между **ВТВТ** в линейных полимерах, количество фрагментов **ВТВТ** в гребнеобразных полимерах, замена фрагмента **ВТВТ** на **ТТА** оказывает заметное влияние на термостабильность и фазовые переходы. Важные

результаты о предполагаемой упаковке получены из данных рентгенофазового анализа.

Обстоятельной по объему является четвертая часть диссертации, посвященная изучению электрических свойств синтезированных полимеров. Были изготовлены ОПТ со структурой VCBG на кремниевых подложках со слоем оксида кремния в качестве подзатворного диэлектрика, кремния в качестве нижнего затвора с напыленными золотыми электродами, а также проведены измерения подвижности для различных типов полученных полимеров. Наиболее интересными представляются результаты, полученные для смесей **PDMS-C11-BTBT-C8(50-1b)** с **C8-BTBT**. Добавка низкомолекулярной компоненты оказало влияние на формирование упорядоченных слоев с высокой подвижностью.

В качестве достоинства данной работы следует отметить следующие:

- 1) большая синтетическая работа, поскольку получение полимерных продуктов разрабатывалось из исходных простых соединений многостадийными синтезами (о-хлорбензальдегид, из которого синтезировали **BTBT** и вводили последовательно необходимые заместители, 3-бромтиофен, из которого получали **ТТА** с последующем введением функциональных групп);
- 2) были проведена оптимизация как синтезов мономеров, так и полимеров;
- 3) в результате синтеза полимерных соединений выявлены закономерности получения полимеров определенного состава, а также показано, как и какие фрагменты мономерных соединений влияют на молекулярную массу образующегося полимера;
- 4) изучение характеристик полученных полимерных соединений проведено тщательно с использованием различных методов (ДСК и ТГА в инертной атмосфере и на воздухе, МУРР и ШУРР при различных температурах);
- 5) важно, что проведены подробные исследования полимеров в составе ОПТ, т.к. это полностью соответствует цели синтетических работ по получению

компонентов ОПТ, в результате была найдена композиция, демонстрирующая материалы с высокой подвижностью зарядов.

Следует отметить, что при выполнении диссертационной работы на всех этапах исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а также получены **новые оригинальные результаты**.

Таким образом, Забориным Евгением Алексеевичем выполнено очень большое по объему, интересное и обстоятельное исследование. При выполнении диссертационного исследования были использованы современные методы тонкого органического синтеза, идентификация и подтверждение строения полученных соединений проводилось с применением комплекса физико-химических методов, для синтезированных соединений измерены термические характеристики и проанализированы фазовые переходы. Основные положения и выводы диссертации **обоснованы и не вызывают сомнений**.

По теме диссертации опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в базы данных «Scopus», «Web of Science» и рекомендованных ВАК, а также 12 тезисов докладов, которые были представлены на российских и международных научных конференциях.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Можно отметить, что при прочтении диссертации не обнаружено принципиальных замечаний, затрагивающих существо настоящей работы. Однако по работе можно сделать следующие замечания.

1. Для соединений **3b**, **4b**, **5b**, **7b**, **12a**, **11b**, **12b**, **15-17** приведены только ¹H ЯМР-спектры. Если это новые соединения, то такого доказательства структуры нового соединения недостаточно. Если соединения были ранее получены по использованному в диссертационной работе методу, то следует дать ссылку на литературный источник.

2. Формула **2a** и **2b**, **4a** и **4b** в приведенных синтезах на рисунке 51 приведены с ошибками.

3. Был выполнен большой объем работ по установлению термической и термоокислительной стабильности. Не следовало ли в заключении сделать выводы о важных для практики полученных характеристиках? Например, что устойчивость в инертной среде и на воздухе высокая, что позволяет рекомендовать полимеры для использования в получении устройств оптоэлектроники?
4. Исследования по анализу фазовых переходов также не имеют понятных выводов. Можно ли фазовые переходы соотнести с изменением пространственной организации полимеров? Можно ли результаты анализа фазовых переходов использовать для подтверждения пригодности полученных полимеров для использования в оптоэлектронных устройствах?
5. В диссертации приведены корреляции термостойкости, температур фазовых переходов от структуры и состава полимеров, однако отсутствуют объяснения наблюдаемых эффектов. Почему увеличение или уменьшение фрагментов бензотиофенов так влияет на характеристики?
6. В чем причина деградации полимеров и **C8-BTBT** в ОПТ?

Высказанные замечания ни в коей мере не умаляют достоинств работы. В целом диссертация производит впечатление очень хорошей работы в области химии высокомолекулярных соединений.

Учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, достоверность выводов, считаю, что диссертация соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Тема и содержание работы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (химические науки): в части п.2 (Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Разработка новых и усовершенствование

существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм), п.3 (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), и п.4. (Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия), а ее автор – Заборин Евгений Алексеевич, несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Заместитель директора ИНЭОС РАН

Заведующий лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Фёдорова Ольга Анатольевна



08.12.2025г.

Контактные данные:

тел.: 8-499-135-80-98, e-mail: fedorova@ineos.as.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.3 – Органическая химия (химические науки)

Адрес места работы:

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел.: 8-499-135-80-98; e-mail: fedorova@ineos.as.ru

Адрес сайта: www.ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Федоровой О.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.

