

ОТЗЫВ

официального оппонента Князевой Екатерины Александровны на диссертационную работу Благодарной Елизаветы Денисовны «Синтез и свойства нефуллереновых акцепторных материалов на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью для органических солнечных батарей», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения; химические науки»

Стремительный рост мирового энергопотребления и связанные с ним экологические вызовы обуславливают неослабевающий интерес к возобновляемым источникам энергии, среди которых фотовольтаическое преобразование солнечного света занимает особое место. Органические солнечные батареи (ОСБ) представляют собой одно из наиболее перспективных направлений этой области благодаря лёгкости, гибкости, полупрозрачности, возможности нанесения растворными методами и потенциально низкой себестоимости изготовления. Несмотря на впечатляющий прогресс, достигнутый в последние годы, одним из ключевых препятствий на пути к коммерциализации этой технологии остаётся высокая синтетическая сложность наиболее эффективных нефуллереновых акцепторов (НФА) аннелированного строения. Диссертационная работа Благодарной Е.Д. направлена на преодоление именно этого барьера и посвящена разработке синтетически доступных НФА как аннелированного (АНФА), так и неаннелированного (ННФА) строения олигомерной и полимерной природы, установлению для них взаимосвязей «структура-свойство» и оценке перспективности их применения в бинарных и трёхкомпонентных ОСБ. Тема исследования, таким образом, является безусловно актуальной и практически значимой.

Диссертационная работа Благодарной Е.Д. построена традиционным образом. Литературный обзор состоит из пяти разделов и последовательно охватывает историю развития фотовольтаики и ОСБ, принципы работы и факторы стабильности устройств с объёмным гетеропереходом, их основные характеристики и особенности многокомпонентных систем, современные донорные и акцепторные материалы фотоактивного слоя, а также синтетические подходы к получению НФА. Обзор написан грамотно, логично структурирован и завершается обоснованной постановкой задач, вытекающей из проведённого анализа. Вместе с тем, при рассмотрении ряда общих вопросов автор прибегает к почти хрестоматийному изложению, начиная историческую справку буквально «от истоков. В частности, избыточным представляется подробное перечисление всех типов реакций кросс-сочетания и детальное изложение механизма реакции Кнёвенагеля, стилистика которого ближе к вузовскому учебнику, чем к диссертационному исследованию. Также в обзоре наблюдается дисбаланс между текстовой и графической частью. При изложении принципов молекулярного дизайна НФА, а также при описании синтетических

схем получения АНФА и ННФА недостаёт наглядных структурных формул и обобщённых схем синтеза, которые заметно облегчили бы восприятие материала. На мой взгляд, размещение подобных схем в литературном обзоре было бы значительно уместнее и полезнее, чем, например, приведение детального механизма реакции Кнёвенагеля.

Данные, приведенные в экспериментальной части, в целом надёжны и не вызывают сомнений: строение целевых соединений убедительно доказано комплексом современных методов. Особо стоит отметить экспериментальное мастерство автора, освоившей широкий спектр реакций органического и полимерного синтеза.

Тем не менее к данной главе имеется ряд замечаний. Прежде всего, из текста остаётся непонятным, какие из соединений получены автором впервые, а какие – по воспроизведённым литературным методикам. Для литературно описанных веществ ссылка на первоисточник либо на работу с их спектральными характеристиками была бы желательна, а исчерпывающая характеристика таких структур представляется избыточной. В качестве примера можно указать сложный дикарбальдегид 5: неясно, является ли он оригинальным соединением или описан в литературе. Кроме того, при описании спектров ЯМР автору следует использовать корректный термин «сигналы», а не «пики».

Третья глава посвящена синтезу целевых соединений и последующему сравнительному анализу их оптических, электрохимических, термических и структурных свойств, фазового поведения, а также фотовольтаических характеристик бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на их основе. Автор последовательно решает поставленные задачи, демонстрируя как значительный объём синтетической работы, так и всестороннее исследование полученных материалов современными методами. К числу наиболее значимых результатов работы следует отнести получение полностью полимерной системы РМ6:ВТВ-Т с КПД 14.1 %, кратно превосходящей показатели её низкомолекулярного аналога, а также успешное применение синтезированных ННФА в качестве третьего компонента трёхкомпонентных ОСБ на основе системы РМ6:У6, позволившее приблизиться к значениям КПД 17.7 %. Эти результаты имеют несомненную научную и практическую ценность.

При ознакомлении с текстом работы возник ряд замечаний и вопросов:

1. Логика молекулярного дизайна при выборе π -сопряжённых линкеров и боковых заместителей в целевых структурах не всегда очевидна. В частности, при синтезе ТВТ-серии (п. 3.1.4) в гидрохинон вводятся более длинные алкильные заместители, чем в предыдущих сериях: чем обусловлена невозможность использования тех же алкильных цепей, что и ранее? По какому принципу подбирались боковые заместители ТВТ-серии и почему были выбраны именно эти сочетания? Какова роль трет-бутилкарбазольного

заместителя в ТВТ-4? Более чёткое обоснование этих решений существенно повысило бы стройность изложения.

2. Двойная связь в удлинённом линкере L2, используемом для полимерных АНФА Р2 и Р4, с точки зрения стабильности материалов представляется потенциально слабым звеном. Не является ли это причиной того, что данный линкер не использовался при построении ННФА?

3. Расчёт синтетической сложности (СС) вызывает вопрос о точке отсчёта. С одной стороны, простые тиофеновые производные автор синтезирует самостоятельно и включает соответствующие стадии в расчёт; с другой – в качестве исходных берутся коммерческие производные индандиона, а также 4,7-дибром-5,6-динитробензо[с][1,2,5]тиадиазол, который сам по себе получается из коммерчески доступных источников в несколько стадий. Насколько корректно при таком подходе сопоставлять значения СС различных серий между собой и с референсным Y6? Кроме того, не вполне понятно, почему СС рассчитана не для всех целевых молекул.

4. Приведение в тексте диссертации изображений спектров ЯМР и их подробное описание представляется избыточным: эти спектры носят исключительно характеризационный характер. Более того, автор довольно смело проводит отнесение отдельных сигналов, тогда как для надёжного отнесения необходима регистрация двумерных спектров ЯМР с последующим их описанием, чего в работе не сделано. Так, без двумерных спектров невозможно достоверно различить протоны а' и b' на Рисунке 21, равно как и протоны j и l на Рисунке 25а; на Рисунке 30 отнесение сигналов вовсе отсутствует, что делает неясной цель приведения и описания данного спектра.

5. Для полимеров Р2 и Р4 в тексте приведены данные ГПХ, однако для Р1 и Р3 соответствующие данные в этом месте отсутствуют, хотя в экспериментальной части они имеются. Для корректного сопоставления желательно приводить эти характеристики для всего ряда Р1–Р4 единообразно.

6. Ряд синтетических подробностей в главе обсуждения результатов представляется излишним: например, указание на то, что алкоксипроизводные гидрохинона образуются по механизму SN2, очевидно и не требует пояснений.

7. При построении полимера ВТВ-Т использован конкретный бромзамещённый индандион в качестве концевой группы. Из текста не ясно, чем обусловлен именно этот выбор и почему для этой цели не были задействованы остальные из имеющихся бром-производных ЭАГ.

8. Порядок изложения материала в ряде мест затрудняет восприятие. Так, сомономер 15 впервые фигурирует на Рисунке 20 (как линкер L1), тогда как его синтез

описывается значительно позже – на Рисунке 27; логичнее было бы приблизить описание его получения к Рисунку 20. Кроме того, встречаются опечатки, влияющие на восприятие: например, на Рисунке 28 не описаны фигуры а) и б).

Высказанные замечания и вопросы носят частный характер и ни в коей мере не снижают высокой научной оценки диссертационной работы. Следует особо подчеркнуть, что текст диссертации выдержан в строгом научном стиле, изложен грамотно и аккуратно оформлен, а число опечаток минимально и не влияет на общее благоприятное впечатление от работы. Работа отличается логичной и продуманной структурой и целостностью изложения.

Выводы, представленные в заключении, обоснованы и полностью основаны на полученных данных. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации. Полученные Благодарной Е.Д. результаты могут быть полезны широкому кругу специалистов, работающих в области органической электроники, фотовольтаики и химии функциональных материалов.

Диссертационная работа Благодарной Елизаветы Денисовны «Синтез и свойства нефуллереновых акцепторных материалов на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью для органических солнечных батарей» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор - Благодарная Е. Д. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник лаборатории полисераазотистых гетероциклов № 31
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН),
к.х.н. (специальность 02.00.03 - «Органическая химия»)

Князева Екатерина Александровна



06.08.2026

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47. Адрес сайта: <https://zioc.ru/>
+7(499)137-29-44, katerina_knyazev@ioc.ac.ru

Подпись к.х.н. Князевой Е.А. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н. Коршевец И.К.



06.08.2026