

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Благодарной Елизаветы Денисовны

«Синтез и свойства нефуллереновых акцепторных материалов на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью для органических солнечных батарей»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Благодарной Е.Д. посвящена важной проблеме разработки технологически простых и эффективных подходов к синтезу полимерных материалов для использования в качестве нефуллереновых акцепторов (НФА) в активном слое органических солнечных батарей (ОСБ) с объемным гетеропереходом. Такие устройства широко востребованы в связи с развитием «зелёной» энергетики, основанной на использовании возобновляемых источников энергии. При этом ОСБ имеют ряд несомненных технологических и экономических преимуществ перед неорганическими солнечными элементами, поскольку органические материалы могут получены в виде гибких пленок большой площади методом рулонной печати, что позволяет интегрировать их в фасады и крыши зданий, теплицы, транспортные средства, текстильные изделия и носимую электронику. Таким образом, актуальность и своевременность диссертационной работы Благодарной Е.Д. не вызывают сомнения.

Необходимо подчеркнуть, что указанные преимущества ОСБ позволят им успешно конкурировать с неорганическими фотовольтаическими материалами, такими как кремний или перовскиты, только в том случае, если они будут обладать сравнимыми или превосходящими эксплуатационными характеристиками. Поэтому направленность диссертационной работы Благодарной Е.Д. на создание ОСБ с улучшенными характеристиками придает этой работе особую практическую значимость.

Решая весьма амбициозную задачу разработки менее сложных, по сравнению с существующими, методов синтеза НФА, не уступающих по эффективности преобразования энергии (КПД) известным системам органической фотовольтаики, автор обратился к неаннелированным НФА (ННФА), которые синтетически более просты по сравнению с аннелированными НФА (АНФА), владеющими в настоящее время рекордами по КПД в области ОСБ.

Очевидно, что для достижения поставленной в диссертации Благодарной Е.Д. цели необходимо провести тщательный анализ имеющихся данных о влиянии химической структуры и морфологии активного слоя на фотовольтаические характеристики ОСБ. Такой

анализ представлен автором в подробном и хорошо структурированном литературном обзоре (*глава 1*), состоящем из пяти разделов, в которых описаны современные донорные и нефуллереновые акцепторные материалы для ОСБ, а также приведена классификация НФА и изложены существующие подходы к их синтезу. В результате, сделан вывод о том, что снижение сложности синтеза при сохранении или улучшении функциональных свойств материалов является доминирующей тенденцией в направлении развития подходов к синтезу НФА, что служит убедительным обоснованием перспективности избранного автором направления исследований.

*Глава 2* диссертационной работы Благодарной Е.Д. содержит детальное описание методик, использованных для синтеза и исследования молекулярной и надмолекулярной структуры всех рассмотренных в работе полимеров, а также методов изготовления и изучения характеристик ОСБ на их основе.

Необходимо отметить, что при выполнении работы автором был получен широкий ряд результатов (*глава 3*), имеющих не только высокую научно-фундаментальную значимость и научную новизну, но и существенный потенциал практической реализации. К ним относятся, в первую очередь, изложенные в разделе 3.1 результаты по синтезу новых АНФА на основе 10,11-дигидро[1,2,5]тиадиазола[3,4-*e*]тиено[3,2-*b*]тиено[2',3':4,5]пирроло[3,2-*g*]индола (ВТРТ) (раздел 3.1.1), а также трех серий ННФА на основе 2,5-*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)фенил))тиофена (ВТВ) (раздел 3.1.2), на основе 2,2'-(((4-оксо-4*H*-циклопента[2,1-*b*:3,4-*b'*]дитиофен-2,6-диил)*бис*(2,5-*бис*((2-этилгексил)окси)-4,1-фенилен))*бис*(метанилилидена)) (ВСВ) (раздел 3.1.2), и на основе 1,4-*бис*(4-алкилтиофен-2-ил)бензола (ТВТ) (раздел 3.1.4).

Следует отметить, что синтезированные новые АНФА (раздел 3.1.1) имеют упрощенную структуру центрального фрагмента с пятью аннелированными циклами по сравнению с коммерчески доступными АНФА, такими как Y6, в которых центральный фрагмент состоит из семи аннелированных циклов.

Исследованные в работе АНФА на основе ВТРТ состоят из бензотиадиазольного блока, аннелированного с двумя тиено[3,2-*b*]пиррольными фрагментами, и концевых электроноакцепторных групп (ЭАГ) на основе 1,1-дициановинил-3-инданона или его 5,6-дифторированного аналога, что обеспечивает планарную молекулярную геометрию, эффективную делокализацию  $\pi$ -электронной плотности и контролируемую настройку энергетических уровней. При этом синтетическая сложность как низкомолекулярных, так и полимерных АНФА серии ВТРТ значительно ниже, чем у коммерчески доступного Y6, благодаря меньшему числу стадий синтеза и гораздо более высокому суммарному выходу (от 15 до 33% по сравнению с 6% для Y6).

В разделах 3.1.2-3.1.4 диссертационной работы Благодарной Е.Д. рассмотрены результаты синтеза новых ННФА для высокоэффективных ОСБ, с центральным электронодонорным фрагментом на основе производных тиафена (серия ВТВ), цикlopentадитиафена (серия ВСВ) и фенилена (серия ТВТ). Важным элементом структуры всех этих ННФА являются разветвленные алкоксизаместители в бензольных кольцах, которые обеспечивают достаточную растворимость и способствуют образованию нековалентных связей с атомом серы соседнего тиафенового фрагмента, что стабилизирует планарную конформацию и приводит к формированию благоприятной морфологии в плёнках. Важным в практическом отношении результатом этой части работы является то, что итоговый выход всех ННФА составляет от 20 до 50%, а оцененный параметр синтетической сложности в 2-3 раза ниже, чем у коммерчески доступного Y6.

В целом, синтетическая часть диссертационной работы Благодарной Е.Д. производит очень сильное впечатление продуманностью всех стадий синтеза, обоснованным использованием ряда важных именных органических реакций, высокой степенью очистки продуктов всех реакционных стадий, надежностью спектральных доказательств их структуры.

Главный интригующий вопрос, возникающий при прочтении раздела 3.1 *главы 3*, состоит в том, какие же практически значимые свойства будут у столь изоощренных по структуре НФА. Ответ на этот вопрос дает раздел 3.2 *главы 3* диссертации, в котором представлен сравнительный анализ физико-химических и фотовольтаических свойств синтезированных НФА. В нем представлены результаты исследования оптических, электрохимических, термических, структурных свойств синтезированных НФА, а также фотовольтаических характеристик ОСБ на их основе. Проанализировано влияние на эти свойства таких структурных факторов, как строение концевых ЭАГ, линии  $\pi$ -сопряжённого линкера между фрагментами НФА в полимерной цепи, а также микроструктуры полимерной цепи (региорегулярной или статистической). Показано, что все исследованные НФА характеризуются эффективным поглощением света в красном и ближнем ИК спектральных диапазонах. Из положений края поглощения в плёнках рассчитаны значения ширины оптической щели ( $E_g^{opt}$ ). Все полученные НФА являются достаточно узкозонными органическими полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $< 2$  эВ, что делает их перспективными для применения в ОСБ.

Фотовольтаические свойства полученных НФА исследованы в смеси с коммерчески доступным донорным полимером РМ6. Для АНФА на основе ВТРТ наибольшее значение КПД, равное 7.8%, получено для ОСБ с активным слоем из смеси РМ6 с региорегулярным полимером Р2, имеющим 1,2-бис(2-тиенил)этиновый линкер. Благодаря этому линкеру, длина  $\pi$ -сопряжения в полимере Р2 оказывается больше, чем в аналогичном по структуре

региорегулярном полимере P1 с простым тιοфеновым линкером. В результате, ОСБ на основе смеси РМ6:Р1 имеет несколько меньшее значение КПД (6.5%). Полимер Р2 характеризуется высоким значением тока короткого замыкания,  $J_{кз}$ , что коррелирует с наиболее узкой запрещенной зоной  $E_g^{опт} = 1.62$  эВ), достигнутой за счет увеличения длины  $\pi$ -сопряжения, а внешняя квантовая эффективность ОСБ достигает 71%, что говорит о высокой фоточувствительности в широком спектральном диапазоне.

Поскольку диссертационная работа Благодарной Е.Д. в значительной степени ориентирована на понижение синтетической сложности НФА за счет перехода от аннелированных к неаннелированным структурам, особенно важное значение имеет сравнение спектральных и фотовольтаических свойств ОСБ на основе АНФА серии ВТРТ, с одной стороны, и ОСБ на основе ННФА серий ВТВ, ВСВ и ТВТ, с другой.

Квантовохимические расчеты методом теории функционала плотности для ННФА серий ВТВ и ВСВ показали высокую степень планарности этих соединений, в соответствии с ожиданиями автора. При этом для ОСБ на основе смеси РМ6:ВТВ-Т были достигнуты высокие значения КПД (14%) и внешней квантовой эффективности (75%). Анализируя причины относительно высокой эффективности ОСБ на основе ВТВ-Т, автор делает обоснованный вывод о том, что ключевыми факторами здесь являются широкий спектр поглощения, комплементарность энергетических уровней, а также оптимальная морфология пленок, обеспечивающая высокие значения напряжения холостого хода,  $V_{хх}$  (0.97 В), и фактора заполнения (70%).

Заключительная часть *главы 3* диссертационной работы Благодарной Е.Д. посвящена изучению возможности повышения эффективности ОСБ за счет использования трёхкомпонентных активных слоев, содержащих донорный полимер и два НФА. В качестве второго НФА автор использовал синтезированные ННФА, которые добавлялись в активный слой глубоко изученной к настоящему времени системы РМ6:У6. Все исследованные тройные системы РМ6:У6:ННФА показали более высокие значения КПД (от 15.6 до 17.7%) и внешней квантовой эффективности (от 82 до 91%) по сравнению с бинарной смесью РМ6:У6 (КПД 15.5% и внешняя квантовая эффективность 80%). Автор обоснованно объясняет увеличение КПД благоприятным распределением трех компонентов в смеси и образованием так называемого «сплава-акцептора». Наилучшие результаты достигнуты для устройств на основе ВСВ-2, ТВТ-1 и ВТВ-2, продемонстрировавших КПД 17.7 %, 17.7 % и 17.5 % соответственно.

Говоря о диссертации Благодарной Е.Д. в целом, необходимо подчеркнуть, что автор использовал не только широкий набор методов синтеза, но и обширный ряд физико-химических методов исследования синтезированных соединений, включая гель-проникающую хроматографию, тонкослойную хроматографию,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-

спектроскопию, масс-спектрометрию MALDI-TOF, элементный анализ, оптическую абсорбционную спектроскопию, циклическую вольтамперометрию, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеноструктурный анализ, квантово-химическое моделирование. Взаимная согласованность данных, полученных этими методами, свидетельствует о надежности представленных результатов и правомерности сделанных выводов.

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

1. Хотя, несомненно, автором разработаны очень эффективные синтетические подходы, оценка синтетической сложности, рассчитываемая только по числу стадий и суммарному выходу, не отражает всей сложности синтеза. Так, в такой оценке никак не учитывается мягкость или жесткость условий каждой стадии, необходимость использования дорогостоящих катализаторов, защиты от кислорода и влаги, и т.д. Например, в описанном в [13] синтезе соединения Y6 реакция Стилле проходит в присутствии стабильного трифенилфосфинового комплекса Pd(II), а в аналогичной реакции синтеза соединения 2 автор использует катализатор на основе Pd(0), который подвержен окислению, должен храниться в соответствующих условиях, что отражается на его стоимости, и т.д.
2. Кроме того, значение КПД солнечных батарей также является важным критерием, ради повышения которого, даже на пару процентов, возможно, стоит и несколько усложнить синтез. Так, автор сравнивает свои результаты с показателями, достигнутыми при использовании коммерчески доступного Y6. При этом соединение ВТР-еС9, отличающееся от Y6 более длинными заместителями при атомах азота центрального фрагмента и атомами хлора (вместо фтора) в бензольном кольце ЭАГ, хотя и имеет несколько более высокую, чем у Y6, синтетическую сложность, но в паре с D18 дает «воспроизводимые значения КПД выше 18 %, а в ряде случаев – превышающие 20 % [100]» (стр. 36).
3. Получение 3,4-бис(октилокси)тиофена (12) из 3,4-диметокситиофена с выходом 96%, описанное в экспериментальной части (стр. 68) и используемое при синтезе ВТВ-3 (рисунок 26, стр. 104) вызывает вопросы относительно механизма реакции. Это вряд ли нуклеофильное замещение кислородом октилового спирта в кольце, потому что тиофен к нему не склонен. Электрофильное замещение октильным катионом, образующимся при отщеплении воды от протонированного октилового спирта, должно идти в положения 2 и 5 тиофенового цикла, причем первичный октильный катион должен немедленно перегруппироваться в третичный, и тогда сигнал метильных групп в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР был

- бы в три раза интенсивнее. Если эта реакция описана в литературе, то следовало бы привести ссылку.
4. Октилокси-заместители вводятся в тиюфеновый фрагмент ВТВ-3 для усиления электронодонорных свойств (стр. 103), хотя из общих соображений кажется, что введение донора не должно улучшать свойства акцептора. Тем более, что далее (стр. 106) обсуждается переход от серии ВТВ к серии ВСВ, представляющей «значительный интерес благодаря своей высокой планарности, наличию расширенной  $\pi$ -сопряжённой системы и электроноакцепторной кетонной группы». Так что же, все-таки лучше и интереснее, доноры или акцепторы в этом фрагменте?
  5. На рисунке 22 приведены ГПХ кривые полимеров Р2 и Р4. Полидисперсность Р2 считали, вероятно, по основному пику, но у него есть более низкомолекулярный пик. Хроматограмма Р4 тоже не унимодальна. Какова природа примесей? Желательно было бы также обосновать тот факт, что полидисперсность Р1, Р2, Р4 существенно ниже 2 (Таблица 2).
  6. На стр. 100-101 указано, что «Для обеспечения планарности и жесткости молекулярной структуры в бензольные фрагменты были введены алкоксизаместители, способствующие образованию нековалентных связей с атомом серы соседнего тиюфенового фрагмента и стабилизирующие конформационные переходы». Во-первых, это неудачное выражение, поскольку конформационные переходы можно затруднить, а стабилизировать можно конформацию, но не переходы. Во-вторых, желательно было бы пояснить, каким образом взаимодействие двух отрицательно заряженных атомов может обеспечить притяжение, стабилизирующее планарную конформацию. Возможно, проведенные автором квантовохимические расчеты могли бы здесь помочь.
  7. Соединение ВТВ-Т со степенью полимеризации 2 (рисунок 27, стр. 104) нельзя назвать даже олигомером, хотя в тексте оно называется «полимерным аналогом» ВТВ-1, а его чисто димерная природа не отмечается и не обсуждается автором.
  8. По данным, приведенным на рисунке 36б (стр. 121), полимеры Р1 и Р3 имеют пики плавления, т.е. они частично кристаллические. Можно ли оценить степень их кристалличности?
  9. Рисунок 6а (стр. 23), поясняющий характеристики  $J_{\text{кз}}$  и  $V_{\text{хх}}$ , составлен неудачно. На нем не показаны линии нулевого тока и нулевого напряжения, как это сделано, например, на рисунке 46 (стр. 140), а на оси напряжений стоят киловольтовые значения, что на 3 порядка больше реальных.
  10. Подпись к рисунку 28 не полностью соответствует тому, что на нем представлено. При описании представленных на рисунке 28б ИК-спектров ВТВ-Т не объяснено, с чем связано возрастание интенсивности полосы при  $1000 \text{ см}^{-1}$  при переходе от мономера 14 к ВТВ-Т.

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

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 Елизавета Денисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 - «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Официальный оппонент:

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

Якиманский Александр Вадимович

10 августа 2026 г.

Контактные данные: Тел.: +7-812-3237407, e-mail: yakimansky\_av@pnpi.nrcki.ru

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).

Подпись А. В. Якиманского заверяю

И.о. директора филиала

НИЦ «Курчатовский институт»

ПИЯФ – ИВС, к.ф.м.н.

10 августа 2026 г.



Ларин Сергей Владимирович