

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01),  
СОЗДАННОГО 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 «10» сентября 2026 г. № 6

О присуждении Благодарной Елизавете Денисовне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства нефуллереновых акцепторных материалов на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью для органических солнечных батарей» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 25 июня 2026 года, протокол № 5, 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 Благодарная Елизавета Денисовна, «07» июля 1998 года рождения. В 2021 г. соискатель окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» с квалификацией «Химик. Преподаватель химии». В 2025 г. окончила обучение в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории полимерных солнечных батарей отдела органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории полимерных солнечных батарей отдела органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 02 апреля 2026 г., протокол № 11.

Научный руководитель – Лупоносов Юрий Николаевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией полимерных солнечных батарей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), г. Москва.

**Официальные оппоненты:**

**Якиманский Александр Вадимович**

доктор химических наук, научный руководитель филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» - Института высокомолекулярных соединений, руководитель лаборатории полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред, г. Санкт-Петербург;

**Князева Екатерина Александровна**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 ФГБУН 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 элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), город Москва, в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., ведущим научным сотрудником лаборатории физической химии полимеров (ЛФХП), Кештовым Мухамедом Лостанбиевичем, и утвержденном директором ИНЭОС РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН, Трифоновым Александром Анатольевичем, отмечает:

- Актуальность диссертационной работы Благодарной Елизаветы Денисовны, посвященной синтезу нефуллереновых акцепторных материалов (НФА) аннелированного и неаннелированного строения на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью, установлению взаимосвязей между их химическим строением и физико-химическими свойствами, а также оценке перспективности применения полученных соединений в бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батареях (ОСБ).

- Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертационной работы обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных. Результаты работы прошли рецензирование и опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

- Диссертационная работа прошла необходимую апробацию: по результатам работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а результаты также были представлены на 20 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

- Рассмотренная диссертационная работа содержит ряд ключевых научных и практических достижений, а именно:

1. Разработаны эффективные и воспроизводимые схемы синтеза серии из 16 новых нефуллереновых акцепторных материалов аннелированного (ВТРТ-серия) и неаннелированного (ВТВ-, ВСВ-, ТВТ-серии) строения, включающие как олигомерные, так и полимерные структуры. В качестве ключевого метода построения сопряжённого центрального фрагмента неаннелированных акцепторов использована реакция прямого С–Н-арилирования, что позволило исключить стадии металлирования и кросс-сочетания по Стилле, необходимые для аналогичных превращений, и снизить синтетическую сложность целевых соединений по сравнению с коммерческим НФА Y6 в 2.2–3.4 раза.

2. Установлен комплекс отдельных взаимосвязей «структура–свойство» для полученных серий соединений. Показано, что все соединения характеризуются

эффективным поглощением солнечного света в красном и ближнем ИК спектральных диапазонах, высокой термической стабильностью и отсутствием фазовых переходов в диапазоне температур эксплуатации ОСБ; природа концевых электроноакцепторных групп преимущественно определяет положение уровня НСМО, тогда как строение центрального фрагмента и  $\pi$ -сопряжённого линкера влияет на уровень ВЗМО. Для полимерных акцепторов на основе ВТРТ установлена определяющая роль региорегулярности полимерной цепи: региорегулярные полимеры характеризуются более высокими молекулярно-массовыми характеристиками и повышенной термической стабильностью по сравнению со статистическими аналогами, что коррелирует с существенными различиями фотовольтаических характеристик соответствующих бинарных ОСБ (КПД 6.5–7.8 % против 1.7 %).

3. Практическая значимость работы подтверждается рядом достигнутых результатов при изготовлении бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на основе синтезированных материалов. Продемонстрирован рост эффективности при переходе от низкомолекулярного неаннелированного НФА ВТВ-1 к его полимерному аналогу ВТВ-Т (КПД возрастает с 0.9 % до 14.1 %), обусловленный увеличением эффективной длины сопряжения и формированием более благоприятной морфологии слоя. Показана эффективность применения неаннелированных НФА в качестве третьего компонента референсной системы РМ6:У6: введение 2–10 масс. % позволило повысить КПД трёхкомпонентных устройств с 15.5 % до 17.7 % за счёт расширения спектрального диапазона поглощения, каскадного выравнивания энергетических уровней и оптимизации морфологии фотоактивного слоя.

- Автором проделана обширная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая хорошей теоретической подготовки, знаний методологии синтеза органических соединений и современных физико-химических методов анализа.

- По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Для установления взаимосвязи между молекулярной структурой новых нефуллереновых акцепторов и с их фотовольтаическими свойствами автор

проводит сравнительный анализ внутри одной группы соединений (ВТРТ, ВТВ, ВСВ или ТВТ). Было бы неплохо, используя лучшие фотовольтаические характеристики ОСБ в каждой из групп, сравнить их и между собой. Это позволило бы определить достоинства/недостатки разных НФА и, в частности, НФА на основе неаннелированного и аннелированного центра.

2. В таблице 10 (стр. 140) диссертации автор приводит фотовольтаические характеристики и максимальные ВКЭ лучших ОСБ на основе ННФА. Безусловно, выбор лучших - это решение автора. Но возникает вопрос, почему среди них нет ни одного соединения из группы ВСВ или ТВТ, при этом к «лучшим» отнесена ОСБ с фотоактивным слоем РМ6:ВТВ-1 с КПД 0,9%.

3. На стр. 144 диссертации автор делает промежуточный вывод: «Для трехкомпонентного АС, состоящего из компонентов с меньшими значениями  $\chi$  в парах, были получены наилучшие результаты в ОСБ». Однако составы фотоактивных слоев, приведенные в таблице 12, не совпадают с составами таблицы 11, в частности, в ней не приведены значения  $\chi$  для пар РМ6:ВТВ (1-4) и Y6:ВТВ (1-4). Вывод автора был бы убедительнее, при наличии в таблице 11 этих значений.

- Указанные замечания, в большей мере рекомендательного характера, ни в коей мере не уменьшают значимости работы и не снижают положительную оценку диссертации в целом.

- 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» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой разработаны новые схемы синтеза нефуллереновых акцепторных материалов аннелированного и неаннелированного строения с пониженной синтетической сложностью, а также установлен комплекс фундаментальных взаимосвязей «структура – свойство» для синтезированных соединений. Установленные закономерности могут быть использованы для прогнозирования характеристик аналогичных материалов и целенаправленного молекулярного дизайна полупроводниковых соединений с

заданными свойствами. Данные положения представляют собой вклад в развитие направления высокомолекулярных соединений для органической и гибридной оптоэлектроники и демонстрируют возможность практического применения синтезированных материалов в бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батареях, для которых достигнуты значения КПД до 14.1 % и 17.7 % соответственно.

- По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объёму, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Синтез и свойства нефуллереновых акцепторных материалов на основе донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью для органических солнечных батарей» полностью отвечает требованиям пп. 9–14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения учёных степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Благодарная Елизавета Денисовна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Соискатель Благодарная Елизавета Денисовна по теме диссертации имеет 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы были представлены на 20 международных и российских конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

В диссертации Благодарной Елизаветы Денисовны не содержатся сведения, представляющие государственную тайну, сведения, подлежащие засекречиванию, сведения, составляющие служебную или коммерческую тайну, препятствующие открытой публикации.

#### **Работы по теме диссертации:**

1. Simple non-fused ring electron acceptors synthesized via direct C–H

arylation for high-performance ternary organic solar cells / E.D. Blagodarnaia, A.K. Kalinichenko, K.N. Gupta, N.A. Shekhovtsov, N.A. Emelianov, A.V. Bakirov, I.V. Dyadishchev, D.Y. Paraschuk, P.A. Troshin, S.M. Aldoshin, Y.N. Luponosov // *Mater. Today Energy*. – 2026. – Vol. 55. – P. 102175. Q1, УБС1

2. From Small Molecules to Polymers: Developing Non-Fullerene Acceptors for Efficient NIR Photothermal Cancer Therapy / Y.A. Isaeva, E.D. Blagodarnaia, A.A. Vetyugova, M.E. Stepanov, L.A. Poletavkina, I.V. Dyadishchev, A.A. Trul, T.V. Egorova, R.A. Akasov, Y.N. Luponosov // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – № 24. – P. 3304. Q1, УБС1

3. Towards Commercially Viable Non-Fullerene Organic Solar Cells: A Critical Review of Recent Developments in High-Performance Non-Fused Ring Electron Acceptors / E.D. Papkovskaya, D.O. Balakirev, J. Min, Y.N. Luponosov // *Mater. Today Energy*. – 2024. – Vol. 43. – P. 101591. Q1, УБС1

4. Improving the efficiency of organic solar cells via molecular engineering of simple fused non-fullerene acceptors / E.D. Papkovskaya, J. Wan, D.O. Balakirev, I.V. Dyadishchev, A.V. Bakirov, Yu.N. Luponosov, J. Min, S.A. Ponomarenko // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – P. 3443. Q1, УБС1

5. Нефуллереновый акцепторный материал на основе  $\alpha$ -кватертиофена для эффективных бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батарей / Е.Д. Благодарная, К. П. Трайнов, А. К. Калиниченко, Л. А. Полетавкина, И. В. Дядищев, Ю. Н. Лупоносков // *Журнал общей химии / Russian Journal of General Chemistry*. – 2026. – Vol. 96. – № 3–4. – P. 307–319. K1, УБС1

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв младшего научного сотрудника Лаборатории гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук, Крыниной Елизаветы Матвеевны и д.х.н., профессора РАН, исполняющего обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской

Академии Наук, Вербицкого Егора Владимировича, положительный, замечаний не содержит.

2. Отзыв к.х.н., заведующего Лабораторией новых материалов для солнечной энергетики Факультета Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Тарасова Алексея Борисовича, положительный, содержит следующие замечания:

- 1) Проводился ли сравнительный анализ свойств полимеров с одинаковой структурой и одинаковой молекулярной массой?
- 2) Оценивалась ли эксплуатационная стабильность изготовленных устройств? Устройства на основе аннелированных или неаннелированных акцепторных материалов являются более стабильными?

3. Отзыв к.х.н., ведущего научного сотрудника Лаборатории процессов кристаллизации отделения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Постникова Валерия Анатольевича, положительный, содержит следующие замечания:

- 1) В работе показано, что синтетическая сложность полимеров P1–P4 (12.2–13.7) выше, чем у олигомеров ВТРТ и ВТРТ-4F (9.02–9.10), но ниже, чем у Y6 (25.7). Почему для полимеров проводили сравнение с олигомером Y6, а не с полимерными аналогами на его основе?
- 2) Чем обусловлен выбор  $\pi$ -спейсера в ТВТ-серии неаннелированных НФА?

**Выбор А.В. Якиманского в качестве официального оппонента** компетентностью и наличием у него научных публикаций в области синтеза, модификации, исследования свойств и применения полупроводниковых полимеров. **Выбор официального оппонента Князевой Е.А.** обосновывается компетентностью и наличием у нее научных публикаций в области синтеза и исследования свойств органических соединений донорно-акцепторного строения для применения в органических оптоэлектронных устройствах. **Выбор ведущей организации** обосновывается компетентностью и опытом

сотрудников организации, и наличием у них многочисленных публикаций в области синтеза и исследования свойств сопряженных олигомеров и полимеров для применения в органической фотовольтаике.

Диссертационная работа Благодарной Елизаветы Денисовны посвящена синтезу новых сопряжённых нефуллереновых акцепторных материалов на основе аннелированных и неаннелированных донорно-акцепторных олигомеров и полимеров, изучению и установлению взаимосвязей между физико-химическими свойствами полученных соединений и их строением, а также оценке их возможного применения в бинарных и трехкомпонентных органических солнечных батареях. Главным результатом работы являются разработанные автором эффективные схемы синтеза и полученные новые нефуллереновые акцепторные материалы аннелированной (ВТРТ-серия) и неаннелированной структуры (ВТВ-, ВСВ-, ТВТ-серии) как олигомерного, так и полимерного строения, обладающие пониженной синтетической сложностью по сравнению с одним из лучших коммерческих материалов аналогов Y6. Синтезирован ряд нефуллереновых акцепторных материалов (НФА) посредством варьирования центрального фрагмента,  $\pi$ -спейсеров и концевых электронно-акцепторных групп, проведен сравнительный анализ физико-химических свойств полученных НФА. Установлено, что полученные соединения характеризуются эффективным поглощением солнечного света в красном и ближнем ИК спектральных диапазонах, оптимальными уровнями ВЗМО и НСМО, высокой термической стабильностью и отсутствием фазовых переходов в диапазоне температур эксплуатации органических солнечных батарей (ОСБ), что позволяет рекомендовать их для использования в качестве акцепторных материалов в ОСБ. Показано, что из полученного ряда НФА регулярные полимеры (P1, P2) превосходят статистические аналоги по значениям молекулярно-массовых характеристик, температуре деструкции и эффективности в ОСБ. Тестирование неаннелированных нефуллереновых акцепторных материалов (ННФА) на основе ВТВ-ряда в бинарных ОСБ показало, что наибольшая эффективность среди исследованных систем достигнута для полностью полимерной смеси PM6:ВТВ-Т с КПД = 14.1 %, что

в 14 раз превышает эффективность устройств на основе низкомолекулярного аналога ВТВ-1. Существенное улучшение фотовольтаических характеристик ОСБ на основе РМ6:ВТВ-Т обусловлено широким и интенсивным спектром поглощения материалов, а также формированием более оптимальной морфологии объёмного гетероперехода. Исследованы трёхкомпонентные ОСБ на основе референсной системы РМ6:У6 с добавлением синтезированных ННФА в качестве третьего компонента. Получены эффективности ОСБ близкие к рекордным значениям, приведенным в научной литературе для подобных смесей, содержащих ННФА. Для систем РМ 6:У6:ВСВ-2 и РМ6:У6:ТВТ-1, КПД достигает 17.7 %, что существенно превышает эффективность бинарной системы (15.5 %). Улучшение характеристик обусловлено каскадным выравниванием энергетических уровней, расширением спектрального диапазона поглощения, снижением потерь энергии ( $E_{\text{loss}} = 0.53$  эВ) и формированием оптимальной морфологии фотоактивного слоя благодаря высокой совместимости компонентов.

#### Актуальность работы

Органические солнечные батареи (ОСБ) являются перспективным направлением развития органической фотовольтаики ввиду высокого потенциала производства на их основе лёгких, гибких, полупрозрачных и имеющих относительно невысокую себестоимость производства солнечных элементов для применения в областях, где кремниевые или перовскитные солнечные элементы не используются, таких как: интеграция в фасады и крыши зданий, стеклянные конструкции, сельскохозяйственные теплицы, транспортные средства, текстильные изделия и носимую электронику. Также, крупномасштабное производство ОСБ не требует сложных и дорогостоящих технологических процессов, таких как фотолитография или термическое осаждение в глубоком вакууме, а может осуществляться с помощью более доступных методов современной рулонной печати. В течение последнего десятилетия применение аннелированных нефуллереновых акцепторов (АНФА) и оптимизация устройств объёмного гетероперехода на их основе позволило увеличить эффективность преобразования энергии (КПД) ОСБ с 10

% до 20 %. Но коммерциализация данной технологии ограничена из-за высокой сложности и трудоемкости синтеза аннелированных НФА, а также из-за необходимости многоступенчатой очистки и низкого выхода конечного продукта. Для получения альтернативного решения в последние годы активно развивается концепция неаннелированных НФА (ННФА) с пониженной синтетической сложностью. ННФА способны принимать планарную конформацию, аналогичную АНФА, благодаря нековалентным внутримолекулярным взаимодействиям ( $O\cdots S$ ,  $F\cdots H$ ,  $N\cdots N$  и т.п.) между соседними сопряжёнными звеньями и/или благодаря наличию объёмных стерических заместителей в структуре. На сегодняшний день эффективность таких ОСБ на основе ННФА превысила 17 %, но нерешенным остался ряд фундаментальных и прикладных проблем, в т.ч.: 1) необходимость разработки НФА, обладающих комплексом определенных оптоэлектронных и структурных свойств, в то же время отвечающих требованиям к стабильности материалов и высоким фотовольтаическим характеристикам; 2) синтез эффективных НФА трудоёмок и является многостадийным, что препятствует масштабированию и широкой коммерциализации ОСБ; 3) необходимость проведения систематических исследований для установления корреляции между молекулярной структурой НФА (тип центрального фрагмента, природа электронно-акцепторных групп, тип  $\pi$ -спейсеров, форма молекулярной организации (олигомерная или полимерная), регулярность цепи полимеров и т.д.) и их оптоэлектронными, термическими, морфологическими и фотовольтаическими свойствами; 4) необходимость изучения результатов применения НФА, особенно неаннелированного строения, в составе многокомпонентных ОСБ.

Таким образом, исследование Благодарной Е.Д., направленное на создание синтетически доступных НФА с улучшенными характеристиками, разработку высокотехнологичных подходов к их синтезу, изучение фундаментальных взаимосвязей «структура–свойство» и применение данных соединений в бинарных и трехкомпонентных системах для получения высокоэффективных ОСБ, является актуальным.

Цель диссертационной работы Благодарной Е.Д. заключается в проведении синтеза новых сопряжённых нефуллереновых акцепторных материалов на основе аннелированных и неаннелированных донорно-акцепторных олигомеров и полимеров с пониженной синтетической сложностью, установлении взаимосвязи между химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности применения в бинарных и трёхкомпонентных органических солнечных батареях.

Научная новизна полученных результатов. Разработаны эффективные схемы синтеза серии новых НФА как аннелированного, так и неаннелированного строения на основе сопряжённых донорно-акцепторных олигомеров и полимеров, с использованием новых комбинаций химических блоков. Получены и охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа 16 новых НФА, отличающихся пониженной синтетической сложностью по сравнению с большинством известных и распространённых НФА. Для ряда полимерных и олигомерных АНФА на основе ВТРТ и ННФА ВТВ- и ВСВ-серий, впервые полученных и изученных в работе, установлены зависимости между их молекулярным строением, оптоэлектронными и термическими свойствами. Полученные корреляции создают основы для проведения направленного структурного дизайна новых НФА с заданными физико-химическими свойствами для высокоэффективных ОСБ. Проведено исследование применимости ННФА в трёхкомпонентных смесях для повышения эффективности ОСБ. Установлено, что введение ННФА в качестве третьего компонента в фотоактивный слой приводит к улучшению характеристик ОСБ. Выявлены ключевые факторы, определяющие этот эффект.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке молекулярного дизайна и эффективных схем синтеза сопряжённых НФА олигомерного и полимерного строения с пониженной синтетической сложностью, в выявлении основных фундаментальных взаимосвязей между различными структурными элементами молекул и их физико-химическими свойствами, а также в возможности применения выявленных знаний для

прогнозирования и тонкой настройки свойств подобных полупроводниковых соединений.

Практическая значимость работы заключается в изготовлении и детальном изучении бинарных и трёхкомпонентных ОСБ на основе полученных НФА. Полученные результаты объясняют особенности функционирования подобных систем в ОСБ и дают практические ориентиры для выбора компонентов при разработке высокоэффективных устройств с использованием АНФА и ННФА. Исследование, проведенное в рамках данной диссертационной работы, позволило пройти путь «от молекулы к устройству» и значительно продвинуться на пути к коммерциализации ОСБ. Разработанные методы синтеза и полученные материалы могут быть востребованы не только для применения в ОСБ, но также в гибридной фотовольтаике, органических полевых транзисторах, фототранзисторах, фотодетекторах и т.п.

Диссертация Благодарной Е.Д. соответствует пунктам 2 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные данные получены посредством применения современных и общепризнанных методов исследования, использования аттестованного оборудования, и подтверждены воспроизводимостью результатов от серии к серии;

Идея работы базируется на анализе большого количества публикаций, посвященных различным методам синтеза и исследованию свойств нефуллереновых акцепторных материалов, а также их применению в бинарных и многокомпонентных системах для получения высокоэффективных органических солнечных батарей;

Использованы известные подходы и методы обработки и интерпретации экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;

Установлено качественное соответствие результатов автора с данными, представленными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад соискателя состоит в том, что автор принимал участие во всех этапах диссертационной работы: постановке задач, синтезе целевых соединений, изготовлении и характеристике устройств на их основе, анализе, обобщении, интерпретации и публикации полученных результатов.

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

1. Поскольку я не очень близок к современной синтетической теме, особенно к терминологии, я всегда думал, что синтетическая сложность – это качественная характеристика. А вы приводите значения параметров. Поясните, пожалуйста, как оно определяется? Это всё-таки некоторая условно общепринятая характеристика?
2. Повышение эффективности на 2% для органических солнечных батарей – очень серьёзно и существенно. Но всё же, здесь возникает вопрос: насколько статистическая достоверность этого результата, насколько здесь разброс связан с некоторой невоспроизводимостью технологии? И в особенности, даже в большей степени, это относится к величинам, приведённым в конце. Вот, например, эффективность диссоциации экситонов возрастает с 96.9% до 98.5%. Насколько это достоверно?
3. Вы упомянули о квантово-химических расчётах, которые показывают степень планарности, то есть фактически межплоскостное сопряжение. Я хотел бы узнать вот какой вопрос. У вас есть огромное богатство возможностей прошлых исследований для выбора разных путей. Всё-таки вы действуете по наитию или у вас есть предварительные примеры, полуэмпирические квантово-химические расчёты, которые показывают, куда двигаться?
4. В развитие вопроса про статистическую достоверность, КПД 6,4% плюс минус 1% – это статистическая ошибка от образца к образцу или это ошибка измерения? И сколько образцов было измерено?

5. Вопрос касательно молекулярной геометрии. На самом деле, вы считали молекулярную геометрию только для ВТВ? Для ВТРТ не считали? У вас в диссертации этого нет? Двадцать второй слайд, где у вас две геометрии: вот здесь вот, например, почему у вас ТВТ в цис-, а ВТВ в транс-? Это вы нарисовали или это результат расчётов? Почему так? А счёт был молекулярной геометрии вот для этих молекул? Они тоже показали, что у вас транс-конформация? И насколько по энергии геометрия цис- будет отличаться от транс-?
6. Вы упомянули слово региорегулярность. Что это такое? Как она характеризуется?
7. Вы показываете изображения AFM и характеризуете все свои количественные данные просто шероховатостью поверхности. На самом деле, сама по себе шероховатость несет мало информации. Если Вы хотите описать реальную ситуацию, тогда вам надо посчитать функцию корреляции, корреляционную длину. Тогда вы получите информацию, почему такая шероховатость. Ну и в выводах у вас написано: оптимальная морфология, разница в эффективности определяется оптимальной морфологией фотоактивного слоя. Что такое оптимальная морфология?
8. Какие молекулярные массы у ваших полимеров? И какие молекулярно-массовые характеристики? Это олигомеры? Если это олигомеры, то что вы подразумеваете под молекулярно-массовыми характеристиками олигомеров? Что вы подразумеваете под молекулярной массой? Это что значит у вас три звена, пять звеньев – это и будет различие молекулярно-массовых характеристик?
9. Значит, вы подразумеваете, что у вас просто есть набор из 3–4–5 звеньев. Потом вы говорите, что молекулярные массы важны для работы вашего устройства. Если я возьму, например, одно звено или пять звеньев, как это скажется на эффективности работы? Почему мне обязательно надо добиться, чтобы их было пять, например, или шесть?

10. Скажите, пожалуйста, как вы объясняете разные углы смачивания и какую информацию несут? Какая подложка была использована? Какие выводы вы делаете? Это предположение или это уже правило?

11. Как можно сформулировать, за счёт чего достигается пониженная синтетическая сложность, указанная в названии работы? У вас многостадийный синтез: вы упростили схему, вы выбрали другие реагенты? Какой ключевой элемент этого упрощения, за счёт чего оно достигается? Всё-таки упрощение достигается за счёт оптимизации самой структуры?

12. Вы показываете упрощение по сравнению с коммерческим продуктом. Как вы оцениваете коммерческие перспективы вашего продукта? То есть это продукт, который пойдёт на рынок и будет конкурировать с аналогами, которые вы оставили далеко позади? Или подразумевается, что устройства, которые вы будете делать, будут более доступными? Совершенно очевидно, что вы сравниваете свой результат с коммерческим продуктом. Что вы будете коммерциализировать? Полученные полимеры или всё-таки устройства?

Соискатель Благодарная Е.Д. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Да, в литературе есть формула расчёта синтетической сложности, она учитывает число стадий синтеза и выход реакций. Это самая упрощённая и унифицированная модель, по которой можно сравнивать соединения одного класса. Поэтому мы использовали её в качестве оценки синтетической сложности. Да, это условно общепринятая характеристика.
2. Погрешность является статистической и может быть в пределах процента.
3. Изначально, когда планируется эксперимент, предлагается линейка возможных вариантов молекулярной структуры, которые предварительно обычно проходят квантово-химические расчёты и на их основе выбираются наиболее перспективные, которые далее синтезируются, если получается.

4. Обычно делается серия образцов, это 8 образцов, на каждом образце по 8 пикселей, то есть это 64 фотоэлемента.
5. Молекулярную геометрию считали только для ВТВ и ВСВ. Для ВТРТ не считали, в диссертации этого нет. Сами мы не доказывали, но есть литературные данные на основе похожих молекул, которые смогли вырастить монокристаллы и подтвердить ориентацию этих групп по отношению к протону. Да, был проведен расчёт молекулярной геометрии. На вопрос про отличие по энергии геометрии цис- от транс- конформаций не могу дать ответа.
6. Региорегулярность – это определённая жёсткость. То есть у соединения конкретное положение линкера в структуре. Это не набор изомеров, а конкретная чёткая структура.
7. Оптимальная – это однородная морфология. Это значит, что высокая смешиваемость материалов между собой, и, может быть, даже сокристаллизация внутри этого слоя. Это скорее на основе литературных данных. Это видно на оптическом микроскопе или на АСМ, и по шероховатости поверхности определяется.
8. Для серии ВТРТ молекулярные массы составляют от 7 до 12 кДа. Да, скорее, это олигомеры или сопряжённые полимеры с невысокой молекулярной массой. Это смесь олигомеров с определённой средней молекулярной массой.
9. Если брать одно звено, условно, это мономер или его аналог, то характеристики в устройствах будут ниже. Олигомеры и полимеры демонстрируют повышенную фазовую и морфологическую стабильность. Со временем не происходит больших изменений внутри слоя материала, т.е. это более долговечное и более стабильное устройство.
10. То есть почему разные углы смачивания для низкомолекулярных соединений и для полимера РМ6? Если я правильно поняла вопрос, то для полимеров мы видим, что они более гидрофобны, чем низкомолекулярные аналоги, хотя везде наблюдаем угол смачивания более 90°. Подложка – обычное стекло для микроскопа. У нас есть два

растворителя: вода и этиленгликоль. По энергиям поверхностного натяжения мы смотрим энергии поверхностного взаимодействия и потом вычисляем параметр Флори-Хаггинса, который показывает смешиваемость для пар молекул относительно близких значений по энергиям поверхностного натяжения или относительно разных. То есть, чем ближе значения, тем они более схожи между собой. Чем больше разница, тем сложнее им смешиваться. Сейчас мы сравниваем, например, донор и акцептор. Если у них близкие значения поверхностного натяжения и энергии поверхностного натяжения, то они хорошо смешиваются. И если у них высокая разница между ними – то они плохо смешиваются. Есть теория как раз для этих параметров взаимодействия, которая доказывает, что действительно так работает.

11. Упрощение достигается за счёт уменьшения числа стадий синтеза, то есть замены нескольких стадий на одну стадию C-N арилирования, например, и за счёт упрощения самой структуры – вместо конденсированной мы используем неконденсированную структуру. Эти основные два фактора, которые максимально сказываются на синтетической сложности. Упрощение достигается в первую очередь за счёт оптимизации синтеза. То есть синтез уменьшается на две, иногда даже на три стадии. Оптимизация структуры является дополнительным фактором.
12. В первую очередь, я бы предложила коммерциализировать свои соединения. Я бы их предлагала не только для конкретно органических солнечных батарей, но и для большого спектра оптоэлектронных устройств, так как они могут применяться в разных устройствах, то есть в фотодетекторах, и в гибридной электронике, и в транзисторах, и в общем, если бы я коммерциализировала эти соединения, скорее всего, я бы сказала, что они были бы дешевле, чем коммерческие продукты. Можно коммерциализировать и то, и другое – и вещества, и устройства на их основе. Но соединение легче зарегистрировать, чем произвести и зарегистрировать технологию создания устройства.

19