

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Института органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Федорова Ольга Анатольевна, д.х.н., проф., Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Чмовжа Тимофея Николаевича на тему *«Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов» по специальности*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)



О. А. Федорова

Подпись О.А. Федоровой заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова

Сведения об официальных оппонентах

1. ФИО оппонента: Федорова Ольга Анатольевна

2. ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., профессор, 02.00.03 – Органическая химия

3. список публикаций оппонента:

1. A. M. Agafontsev, T. A. Shumilova, P. A. Panchenko, S. Janz, O. A. Fedorova, E. A. Kataev. Utilizing a pH-Sensitive Dye in the Selective Fluorescent Recognition of Sulfate // *Chem.—Eur. J.*, **2016**, V 22, № 42, P. 15069-15074.

2. A. Yu Lebedeva, T. N. Leontyev, M. S. Oshchepkov, N. E. Shepel, S. M. Peregudova, Yu V Fedorov., O. A. Fedorova. Investigation of the photoinduced energy transfer in the supramolecular complexes of styryl dyes // *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, V. 65, № 10, P. 2381-2387.

3. П. А. Игнатов, М. А. Захарко, П. А. Панченко, О. А. Федорова. Разработка оптического сенсора на анионы на основе азометинового производного 1,8-нафталимида // *Успехи химии и химической технологии*, **2017**, т. 31, № 12, С. 54-56.

4. A. N. Arkhipova, P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova. Relationship between the photochromic and fluorescent properties of 4-styryl derivatives of N-butyl-1,8-naphthalimide // *Mendeleev Commun.*, **2017**, V. 27, № 1, P. 53-55.

5. D. V. Berdnikova, T. Paululat, G. Jonusauskas, S. M. Peregudova, O. A. Fedorova. Protonation-Gated Dual Photochromism of a Chromene–Styryl Dye Hybrid // *Org. Lett.*, **2017**, V. 19, № 20, P. 5633-5636.

6. D. V. Berdnikova, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, G. Jonusauskas. Supramolecular Tuning of Energy Transfer Efficiency and Direction in a Bis-Chromophoric Styryl Dye // *Dyes. Pigm.*, **2018**, V. 151, P. 227-232.

7. E. V. Lukovskaya, N. V. Dyachenko, A. V. Khoroshutin, A. A. Bobyleva, A.V. Anisimov, V. A. Karnoukhova, J. Gediminas, Y.V. Fedorov, O. A. Fedorova.

Annelated tricyclic thiophenes and their photophysical properties // *Mendeleev Commun.*, 2018, V. 28, № 5, P. 543-545.

4. полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук.

5. занимаемая должность: заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова

Подпись О.А. Федоровой заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Чмовжа Тимофея Николаевича на тему: «Конденсированные с гетероциклами 1,2,5-халькогенадиазолы: синтез на их основе красителей для солнечных батарей и органических светодиодов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия»

Сейчас во всем мире активно изучаются органические солнечные батареи, которые могут позволить снизить цену преобразования энергии Солнца в электрическую. Низкая стоимость органических батарей связана с простой технологией их изготовления и малыми затратами при их производстве. Органические полупроводники дают гибкие и пластичные пленки, что является важнейшим преимуществом этого класса материалов. Такие батареи можно интегрировать в одежду, облицовочные покрытия, упаковку продуктов и др. Органические солнечные батареи с эффективностью преобразования света 5.1 % уже сертифицированы в независимом центре стандартизации фотовольтаических элементов. Программу коммерциализации органических солнечных батарей разрабатывают такие компании гиганты как Siemens, Sharp, а также специализированные корпорации, например Konarka Technologies. Однако в настоящее время все еще идет фаза интенсивных исследований. Одним из главных направлений исследований является поиск органических материалов фотовольтаических ячеек солнечных батарей. Полигетероароматические соединения донорно-акцепторного типа рассматриваются перспективными компонентами фотовольтаических ячеек. Поэтому поиск новых перспективных соединений данного класса соединений, позволяющих увеличить эффективность солнечных батарей на органических материалах, является **актуальной фундаментальной задачей**, а также решение этой

проблемы **имеет огромное значение для практических целей** в области энергетики.

Среди изученных классов соединений, которые используются в качестве компонент солнечных батарей, известны производные 2,1,3-бензотиадиазола (БТД). В сочетании с подходящим донорным фрагментом, БТД способен в составе солнечных батарей демонстрировать эффективность преобразования солнечного света более 5%. Наиболее удачными рассматриваются D-A¹-π-A²: структуры, в которых фрагментом A¹ является 2,1,3-бензотиадиазольный цикл, в качестве электроноакцепторного блока A² наиболее часто применяется цианакриловый фрагмент в качестве π-мостика в электронодонорном фрагменте может быть бензольный или тиафеновый ядра.

В рассматриваемой диссертационной работе Чмовжа Т. Н. была поставлена задача разработка перспективных донорно-акцепторных соединений похожего с БТД строения - замещенных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов. Поскольку ранее в литературе было известно ограниченное количество представителей данного ряда соединений, то представлялось интересным получить халькогенадиазолы пиридинового и пиридазинового рядов, содержащие гетероатомы O, S, Se. Кроме того, для введения заместителей, производные халькогенадиазолы должны были содержать атомы галогенов в 4-ом и 7-ом положениях гетероциклического ядра.

Следует отметить, что на всех этапах проведения исследовательской работы были, в основном, решены поставленные задачи, а **также получены новые оригинальные результаты**. Так, автором разработана стратегия многостадийного синтеза производных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов, способных участвовать в конверсии поглощенного света в электрическую проводимость. На первом этапе в результате проведения обширных синтетических работ были предложены эффективные методы получения неописанных ранее в литературе 4,7-

дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов, где халькоген = кислород, сера и селен.

Далее синтезированные производные изучались в реакциях получения amino-, арил-, гетарил-замещенных производных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов. Причем, разработка условий проведения моно-замещения галогена открывало путь к введению различных по природе (донорного и акцепторного) заместителей, что обеспечивало структуру с перспективными фотовольтаическими характеристиками.

Было показано, что реакции кросс-сочетания по Сузуки и Стилле для 4,7-дибром[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*c*]пиридина селективно приводят к продуктам замещения атома брома в положении 4 пиридинового кольца, причем реакция Сузуки является предпочтительной для этой гетероциклической системы, что нуклеофильное замещение в 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазине может приводить к моно- и бис-замещенным производным для O- и N- нуклеофилов и только к бис-замещенным для S-нуклеофилов. Установлено, что реакция Стилле является надежным методом получения моно- и бис-арил(гетарил)продуктов, а также несимметрично замещенных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазинов.

Таким образом, были получены большой ряд производных 4,7-дигалоген[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов, которые содержат в своем составе в качестве донорных групп амин, морфолин, пиперидин, замещенные карбазолы, замещенные тиофены, а в качестве акцепторных групп малононитрильная, цианоакриловая.

Строение и состав полученных в работе соединений подтверждены автором с помощью комплекса физико-химических методов анализа: ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные сенсibilизаторы были использованы при конструировании органических солнечных ячеек и органических светодиодов, определены полезные

физические свойства этих фотовольтаических устройств, в том числе эффективность преобразования света.

Таким образом, Чмовж Тимофеем Николаевичем выполнено интересное и обстоятельное исследование, направленное на поиск новых эффективных сенсibilизаторов фотовольтаических ячеек солнечных батарей. Автором предложены подходы к получению сложных красителей со структурой D-A¹-π-A². **Основные положения и выводы диссертации обоснованы и не вызывают сомнений.**

Обзор литературы включает описание синтеза 4,7-дигалоген-2,1,3-бензохалькогенадиазолов, 4,7-дигалоген[1,2,5]тиадиазоло[3,4-с]пиридинов и их реакции кросс-сочетания. Также собрана и проанализирована литература по получению сенсibilизированных красителями данного класса солнечных ячеек (DSSCs).

По материалам диссертационной работы опубликовано 6 статей в российских и международных рецензируемых научных изданиях и 7 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

С результатами работы следует ознакомить химиков, работающих с гетероциклическими соединениями в МГУ, НИОПИК, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском Университете, Южном Федеральном Университете, Институтах органической химии в Екатеринбурге, ИНЭОС РАН.

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

1. Конечными структурами синтеза являются красители, которые должны быть все, а не выборочно, охарактеризованы с указанием полосы поглощения и экстинкции.

2. Фраза «Обнаружено, что [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин имеет максимальную разницу между $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$, что должно обеспечить высокую стабильность молекул в возбужденном состоянии и, как результат, высокую электронную проводимость» на стр. 86 представляется не очень верной. Большая разница в энергии молекулярных орбиталей, напротив, означает высокую энергетическую щель, препятствующую электронной проводимости. Также как и стабильность молекулы в возбужденном состоянии не определяется разностью уровней основного и возбужденного состояния. Для реализации переноса электрона в возбужденном состоянии органическая молекула должна демонстрировать переход в долгоживущее триплетное состояние.

3. Фраза «Это позволяет нам сделать предположение, что исходя из данных УФ-спектров, сенсibilизаторы **49a** и **50** по сравнению с красителями **49b,c** являются более перспективными сенсibilизаторами для органических солнечных ячеек» на стр. 109 также представляется не точной. На основании приведенных спектров можно только утверждать, что красители, поглощающие в видимой области, подходят для испытания в фотовольтаических ячейках, поскольку попадают в область излучения солнечного света. Перспективность того или иного соединения в качестве сенсibilизаторов можно оценить только по совокупности более глубоких фотофизических и электрохимических исследований.

4. Такой большой и интересной синтетической работе не хватает содержательных фотофизических исследований полученных красителей. Такие исследования показывают, куда расходуется энергия поглощенного фотона в молекуле, можно определить, возникают ли в том или ином красители при фотовозбуждении конкурентные фотохимические или нерадиационные процессы. Т.е. способность молекулы к генерации электрона при фотооблучении можно оценить и сравнить в ряду синтезированных молекул до тестирования в ячейках солнечных батарей. И это часто делается исследователями.

5. Вывод 5 указывает только на факт испытания красителей в фотовольтаических устройствах. Хотя в этом выводе можно было бы отметить, что полученные фотовольтаические характеристики [1,2,5]халькогенадиазола[3,4-*c*]пиридинов и [3,4-*d*]пиридазинов очень схожи с приведенными в Литературном обзоре аналогичными характеристиками известных производных 2,1,3-бензотиадиазола. Возникает вопрос, нужно ли было путем сложных синтетических усилий заменять бензольное ядро на пиридин и пиридазин?

Высказанное замечание и ни в коей мере не умаляет достоинств работы. В целом работа производит впечатление очень хорошей работы в области органического синтеза.

Учитывая актуальность проведенного исследования, его объем, новизну, научную и практическую значимость полученных результатов, достоверность выводов, считаю, что диссертация соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Чмовж Т.Н., несомненно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03-органическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

О. А. Федорова

Контактные данные:

тел.: +7(910)4221085, email: fedorova@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным
оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, дом 28.

Тел.: +7(499) 1359280; e-mail: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись О.А. Федоровой заверяю,

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН), кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова