

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Константинова Игоря Олеговича «Синтез новых узкозонных донорно-акцепторных полупроводниковых полимеров для применения в солнечных фотоэлементах»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям «02.00.03 – Органическая химия», «02.00.06 – Высокомолекулярные соединения»

В настоящее время разработаны эффективные полимерные солнечные элементы, конвертирующие в электрическую энергию видимую часть солнечного спектра. Актуальной задачей является разработка материалов, подходящих для сорбции ближней ИК области спектра. Применение таких материалов позволит повысить общую эффективность солнечных элементов на несколько процентов, что является значительным улучшением. Одним из перспективных подходов для создания таких материалов является разработка узкозонных органических полупроводников на основе донорно-акцепторных полимеров. Изменение структуры донорных и акцепторных блоков таких полимеров позволяет точно настраивать их полупроводниковые свойства. Введение алкильных заместителей обеспечивает растворимость в органических растворителях. Такое сочетание свойств позволяет создавать растворимые узкозонные полупроводниковые полимеры, пригодные для получения гибких фотоэлементов с использованием современных технологий массового производства, таких как «spin coating» и «roll-to-roll».

Диссертация Константинова Игоря Олеговича посвящена разработке подходов к синтезу новых гетероароматических соединений, получения на их основе органических полимеров с поглощением в ближней ИК-области солнечного спектра, изучению возможности их применения в качестве материалов для высокоэффективных органических солнечных фотоэлементов с

объемным гетеропереходом и исследованию их фото- и электрофизических свойств.

На основе органических полимерных материалов с поглощением в ближней ИК-области солнечного спектра могут быть созданы, не только гибкие, но и прозрачные фотоэлементы, а также тандемные устройства с высокой эффективностью. Такое направление исследований является новым актуальным подходом к конструированию органических фотоэлементов.

В диссертационной работе получены следующие результаты:

На основе доступных исходных соединений разработаны методы синтеза флуореновых производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина и тиено[3,4-b]пиразина и мономеров, содержащих различное количество атомов фтора.

Впервые предложен и осуществлен шестистадийный синтез новых конденсированных полицеклических акцепторных систем [1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-a:5',4'-c]феназина и дитиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина, заключающийся в последовательном превращении стеариновой кислоты в 2,7-дибензотиазол-4,5-дион с последующим формированием пиразинового цикла в реакции с диаминами.

Предложен синтез дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-d]тиазола, посредствам внутримолекулярной конденсации триарильного фрагмента в единую гетерополициклическую систему.

Показано, что на основе ранее неизвестного нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофен-5,6-диил-бис(трифторметансульфоната) Pd-катализируемым кросс-сочетанием могут быть получены перспективные для фотовольтаики симметричные производные 5,6-бис(этилгексил)нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена и 5,6-флуорен нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена.

На основе синтезированных гетероароматических мономеров реакцией Стилле создана серия новых термически стабильных узкозонных (0,98-2,31эВ) сополимеров со строгим чередованием донорно-акцепторных звеньев. Изучены оптические и электрохимические свойства пленок полученных полимеров. Показана возможность настройки электронных уровней полимеров (ВЗМО,

НСМО) путем введения различного числа атомов фтора в полимерную цепь. Полученные полимеры поглощают в ИК-области спектра.

На основе узкозонных донорно-акцепторных сополимеров и фуллерена PC71BM созданы эффективные полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом, обладающие интенсивным поглощением в ближней ИК-области.

Материал работы грамотно структурирован, изложен доступным и понятным языком. Автором пройден непростой путь от дизайна, разработки методов синтеза новых конденсированных гетероциклических мономеров и полимеров до готового электронного устройства. Созданные фотовольтаические ячейки имеют высокую эффективность (КПД 4.03–8.15%).

Необходимо отметить, что создание таких материалов требует от экспериментатора высокого профессионализма и экспериментального мастерства.

Состав и строение синтезированных соединений убедительно доказано с помощью современных физических методов анализа: ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F ; ИК-спектроскопии, элементного анализа, что не позволяет сомневаться в достоверности полученных результатов. Для определения молекулярно-массового распределения сополимеров использовалась гель-проникающая хроматография. Термическую стабильность полимеров устанавливали с помощью ТГА. Результаты работы широко освещены и представлены в 16 высокорейтинговых изданиях: *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, *Organic Electronics*, *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* и др., что, несомненно, свидетельствует о высокой востребованности исследований.

Диссертационная работа Константинова И.О. по актуальности, объему, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности научных положений и выводов соответствует п. 9 и удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»),

утверженного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия и 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Нечаев Михаил Сергеевич

Доктор химических наук, профессор РАН

Ведущий научный сотрудник

Лаборатория ФХМАС

Кафедра органической химии

Химический факультет

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

тел.: +79032506080, e-mail: m.s.nechaev@org.chem.msu.ru

Специальность, по которой защищена диссертация: 02.00.08 - химия элементоорганических соединений

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Кафедра органической химии,

08.02.2019

