

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

Я, Ненайденко Валентин Георгиевич, д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии Химического факультета МГУ, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы **Константина 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 диссертационной совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., профессор РАН

Заведующий кафедрой органической химии

Химического ф-та МГУ

В. Г. Ненайденко

Подпись сотрудника В. Г. Ненайденко заверяю.



Сведения об официальном оппоненте

- 1. ФИО оппонента:** Ненайденко Валентин Георгиевич.
- 2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:** д.х.н., профессор РАН, 02.00.03 – органическая химия.
- 3. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:**
 1. Belyaeva K.V., Nikitina L.P., Afonin A.V., Vashechenko A.V., Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G., Trofimov B.A. Catalyst-free 1:2 annulation of quinolines with trifluoroacetylacetyles: an access to functionalized oxazinoquinolines. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 8038-8041.
 2. Motornov V.A., Tabolin A.A., Novikov R.A., Nelyubina Y.V., Nenajdenko V.G., Ioffe S.L. Fluoronitroalkenes in tandem 4+1 / 3+2 -cycloaddition: one-pot three-component assembly of fluorinated bicyclic nitroso acetals. // Org. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 2588-2594.
 3. Muzalevskiy V.M., Iskandarov A.A., Nenajdenko V.G. Reaction of CF₃-ynones with methyl thioglycolate. Regioselective synthesis of 3-CF₃-thiophene derivatives. // J. Fluor. Chem. 2018. V. 214. P. 13-16.
 4. Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G. Electrophilic halogenation of hydrazones of CF₃-ynones. Regioselective synthesis of 4-halo-substituted 3-CF₃-pyrazoles. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 7935-7946.
 5. Rulev A.Y., Romanov A.R., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G. Assembly of Trifluoromethylated Morpholines through Cascade Reactions of Bromoenones with Secondary Amino Alcohols. // Eur. J. Org. Chem. 2018. 10.1002/ejoc.201800659P. 4202-4210.
 6. Topchiy M.A., Zharkova D.A., Asachenko A.F., Muzalevskiy V.M., Chertkov V.A., Nenajdenko V.G., Nechaev M.S. Mild and Regioselective Synthesis of 3-CF₃-Pyrazoles by the AgOTf-Catalysed Reaction of CF₃-Ynones with Hydrazines. // Eur. J. Org. Chem. 2018. 3750-3755.
 7. Trofimov B.A., Belyaeva K.V., Nikitina L.P., Afonin A.V., Vashchenko A.V., Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G. Metal-free stereoselective annulation of quinolines with trifluoroacetylacetyles and water: an access to fluorinated oxazinoquinolines. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 2268-2271.
 8. Voznesenskaia N.G., Shmatova O.I., Khrustalev V.N., Nenajdenko V.G. Enantioselective synthesis of -perfluoroalkylated prolines, their 6,7-membered homologues and derivatives. // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 7004-7011.
- 4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва:** ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, химический факультет.
- 5. Занимаемая должность:** заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Доктор химических наук, профессор РАН, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова

Ненайденко Валентин Георгиевич

Подпись Ненайденко Валентина Георгиевича заверяю:



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Константина Игоря Олеговича «Синтез новых узкозонных донорно-акцепторных полупроводниковых полимеров для применения в солнечных фотоэлементах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия и 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа И.О. Константина представляет собой исследование в актуальной современной области науки – она посвящена синтезу и исследованию новых π -сопряженных донорно-акцепторных полимеров с малой шириной запрещённой зоны и интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра на основе конденсированных гетероароматических структур в качестве материалов для высокоэффективных органических солнечных фотоэлементов с объемным гетеропереходом и исследование их фото- и электрофизических свойств. Солнечные фотоэлементы являются альтернативными перспективными источниками возобновляемой энергии, показавшие экспоненциальную тенденцию роста генерируемых мощностей. В отдельную группу фотovoltaических материалов нового поколения включены органические полупроводники с объемным гетеропереходом, в частности, сопряженные донорно-акцепторные полимеры, которые сочетают в себе управляемые полупроводниковые свойства с привлекательными качествами полимеров. Эффективность рекордных полимерных солнечных элементов с полосой поглощения в диапазоне максимума интенсивности видимого излучения солнечного спектра 500–750 нм на данный момент достигли теоретического предела. Особое внимание в последнее время привлекают полимерные органические материалы с поглощением в ближней ИК-области солнечного спектра. Подобные полимеры обладают слабым поглощением в области 500–750 нм, что позволяет создавать, во-первых, прозрачные в видимом спектре

фотоэлементы, во-вторых, tandemные устройства с практически удвоенной эффективностью. Нет сомнений, что данная работа весьма интересна и актуальна.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, посвященного синтезу и свойствам современных материалов для фотовольтаики, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 182 источник. Материал диссертационной работы изложен на 197 страницах, содержит 19 таблиц и 86 рисунков.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулирована цель работы, показана научная новизна и практическая значимость, данные об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Первая глава диссертационной работы (обзор литературы) посвящена обобщению литературных данных по синтезу, строению и применению полимерных материалов для фотовольтаики. Серьезный упор сделан на методы синтеза различных конденсированных систем, содержащих в качестве ключевого фрагмента гетероциклическое ядро. Литературный обзор хорошо готовит читателя к оценке полученных в работе результатов, я получил удовольствие от чтения данного материала.

Основные научно-практические достижения диссертации кратко могут быть выражены следующим образом. Автором разработаны удобные методы синтеза различных классов поликонденсированных гетероциклов. Осужден дизайн, синтез двух новых конденсированных ароматических систем [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиазоло[4,5-*a*:5',4'-*c*]феназина, дитиазоло[4,5-*f*:5',4'-*h*]тиено[3,4-*b*]хиноксалина, включающие в качестве узловой стадии сборку пиразинового фрагмента. Я с удовольствием отметил серьезное отношение диссертанта к одному из самых актуальных подходов в химии материалов – получению фторсодержащих производных. Разработаны

методы синтеза новых фторсодержащих мономеров на основе флюореновых производных [1,2,5]тиадиазоло[3,4-*g*]хиноксалина и карбазол производного тиено[3,4-*b*]пиразина. Предложен оригинальный синтетический подход к новой гетероциклической системе дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-*d*]тиазола. Показана возможность получения перфторалкильных производных дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-*d*]имида. Существенно расширен спектр *бис*-арил-1,2-дионов и их циклических аналогов; показана привлекательность одностадийного синтеза производных *бис*-флуорен- и *бис*-карбазол-1,2-дикетонов прямым ацилированием арильных фрагментов оксалилхлоридом; реализован эффективный метод синтеза ранее не известного 2,7-ди(нонадекан-3-ил)бензо[1,2-*d*:4,3-*d'*]бис(тиазол)-4,5-диона. Разработан удобный препаративный способ получения фторпроизводных флуорена и карбазола из доступных реагентов. На основе полученных узкоzonных донорно-акцепторных сополимеров и фуллерена PC₇₁BM созданы полимерные солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом, обладающие конкурентоспособными характеристиками потенциально пригодными для разработки как высокоэффективных tandemных, так и визуально прозрачных солнечных фотоэлементов. Мне хотелось бы отметить, что диссертант смог выполнить синтетическую часть работы в классическом стиле. Многие современные работы грешат тем, что целевые соединения синтезируются в миллиграммовом масштабе. Приятно видеть, что большая часть соединений, полученных в данной работе, синтезировалась в количествах до нескольких десятков грамм.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 16 статьях, опубликованных в журналах из перечня научных изданий ВАК РФ, и 5 тезисах докладов научных конференций. Редко можно видеть такую высокую мотивированность и результативность, которые продемонстрировал диссертант. Мне было очень приятно увидеть такую замечательную увлеченность диссертанта. Вероятно, здесь также я бы отметил синергизм,

который придала работа на стыке нескольких областей: органического синтеза, полимерной химии, физической химии и химии материалов.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций И.О. Константинова можно заявить, что *запланированные результаты достигнуты*. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Следует отметить высокое качество оформления диссертации.

При анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые не мешают высокой оценке работы:

1. Не все схемы автореферата содержат выходы продуктов превращений.
2. В название диссертации можно было бы исключить слово «узкозонных», которое стоит отнести к высокоспециализированным.
3. Для ряда соединений в экспериментальной части не приведены данные спектров ^{13}C ЯМР, данные микроанализа или масс-спектры высокого разрешения. Работу могли бы украсить рентгеноструктурные данные ряда полученных соединений.
4. Есть некоторое количество опечаток, неудачных выражений и орехов оформления.

Работа И.О. Константинова представляет собой законченное исследование, направленное на решение важной научно-технической проблемы: создание новых мероцианиновых красителей. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.03 - Органическая химия в областях исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Синтез новых узкозонных донорно-акцепторных полупроводниковых полимеров для применения в солнечных

фотоэлементах» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверженного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года), а ее автор, Константинов Игорь Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой органической химии

Химического факультета МГУ

доктор химических наук, профессор

Ненайденко Валентин Георгиевич



Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: nenajdenko@org.chem.msu.ru

8 февраля 2019 г.