

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

Я, Травень Валерий Фёдорович, д.х.н., проф. РХТУ им. Д. И. Менделеева согласен  
быть официальным оппонентом диссертационной работы **Константина Игоря**  
**Олеговича** «Синтез новых узкозонных донорно-акцепторных полупроводниковых  
полимеров для применения в солнечных фотоэлементах», представленной на соискание  
учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 –  
«Органическая химия», 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» в  
диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН.

д.х.н., профессор  
РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
руководитель ВХК РАН,  
Заслуженный деятель науки РФ

В. Ф. Травень

Подпись В. Ф. Травеня заверяю  
Учёный секретарь Российского  
химико-технологического  
университета им. Н. Д. Менделеева



Н. К. Калинина

## **Сведения об официальном оппоненте**

**1. ФИО оппонента:** Травень Валерий Федорович

**2. Учёная степень:** доктор химических наук

**3. Специальность:** 02.00.03 – органическая химия

**4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:**

- a. Traven, Valerii F., Dmitrii A. Cheptsov, Sergei M. Dolotov, and Ivan V. Ivanov. “Control of the Fluorescence of Laser Dyes by Photooxidation of Dihydrohetarenes.” *Dyes and Pigments* 158 (November 2018): 104–13. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.023>.
- b. Akchurin, Igor O., Anna I. Yakhutina, Andrei Y. Bochkov, Natalya P. Solovjova, Michael G. Medvedev, and Valerii F. Traven. “Novel Push-Pull Fluorescent Dyes – 7-(Diethylamino)Furo- and Thieno[3,2-c]Coumarins Derivatives: Structure, Electronic Spectra and TD-DFT Study.” *Journal of Molecular Structure* 1160 (May 2018): 215–21. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.086>.
- c. Traven, Valerii F., Ivan V. Ivanov, Sergei M. Dolotov, Jaume Miro Veciana, Victor S. Lebedev, Yurii M. Shulga, Salavat S. Khasanov, Michael G. Medvedev, and Elena E. Laukhina. “ $\pi$ -Donors Microstructuring on Surface of Polymer Film by Their Noncovalent Interactions with Iodine.” *Materials Chemistry and Physics* 160 (June 2015): 161–67. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.020>.
- d. Lebedev, Victor, Elena Laukhina, Evelyn Moreno-Calvo, Concepció Rovira, Vladimir Laukhin, Ivan Ivanov, Sergei M. Dolotov, Valery F. Traven, Vladimir V. Chernyshev, and Jaume Veciana. “A New (TTF)<sub>11</sub>I<sub>8</sub> Organic Molecular Conductor: From Single Crystals to Flexible All-Organic Piezoresistive Films.” *J. Mater. Chem. C* 2, no. 1 (2014): 139–46. <https://doi.org/10.1039/C3TC31513D>.

д. Bochkov, Andrei Y., Igor O. Akchurin, Oleg A. Dyachenko, and Valery F. Traven. “NIR-Fluorescent Coumarin-Fused BODIPY Dyes with Large Stokes Shifts.” *Chemical Communications* 49, no. 99 (2013): 11653. <https://doi.org/10.1039/c3cc46498a>.

**5. Полное название организации, являющейся основным местом работы на момент подписания отзыва:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

**6. Должность оппонента:** декан Высшего химического колледжа Российского академии наук, профессор РХТУ им. Д. И. Менделеева.

д.х.н., профессор  
РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
декан ВХК РАН,  
Заслуженный деятель науки РФ

В. Ф. Травень

Подпись В. Ф. Травеня заверяю:  
Учёный секретарь Российского  
химико-технологического  
университета им. Н. Д. Менделеева

Н. К. Калинина

**Отзыв официального оппонента Травеня Валерия Фёдоровича  
по диссертационной работе 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»

**Актуальность темы диссертации**

Актуальность избранной диссидентом темы не вызывает сомнений, поскольку работы в области солнечной энергетики открывают перед человечеством перспективы решения извечной проблемы - зависимости от природных источников энергии. В частности, солнечные фотоэлементы являются альтернативными перспективными источниками возобновляемой энергии, показавшими экспоненциальную тенденцию роста генерируемых мощностей. В то же время, 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. В связи с этим, представляют несомненный интерес полимерные органические материалы с поглощением в ближней ИК-области солнечного спектра. Такие полимеры обладают поглощением в области 500–750 нм, что позволяет создавать, во-первых, прозрачные в видимом спектре фотоэлементы, во-вторых, tandemные устройства с практически удвоенной эффективностью.

**Общая структура работы**

Диссертация изложена на 197 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 86 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы из 182 библиографических ссылок.

**Литературный обзор**

Литературный обзор посвящен обсуждению фотовольтаических процессов, изложен на 30 страницах, содержит 125 литературных источников. Основной интерес в обзоре вызывает обсуждение методов синтеза донорных и акцепторных компонентов наиболее эффективных фотовольтаических устройств. Диссидент критически обсуждает литературные данные, демонстрирует хорошее владение информацией по теме

диссертации.

### **Новизна проведенных исследований и полученных результатов**

Для реализации поставленной задачи автор предпринял создание высокоэффективных сополимеров с малой шириной запрещённой зоны и строгим чередованием звеньев донорной и акцепторной природы в полимерной цепи.

Новизна диссертационной работы заключается в разработке новых синтетических решений, позволивших получить эффективные структуры донорных и акцепторных фрагментов фотовольтаических устройств. К числу наиболее существенных научных результатов диссертации можно отнести следующие.

1. Выполнен дизайн новых  $\pi$ -сопряженных донорно-акцепторных олигомеров с малой шириной запрещённой зоны и интенсивным поглощением в ближней ИК-области спектра.
2. Реализован синтез ряда новых мономеров на основе ранее неизвестных гетероциклических систем:
  - дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-d]тиазола,
  - дитиазоло[4,5-f:5',4'-h]тиено[3,4-b]хиноксалина,
  - [1,2,5]тиадиазоло[3,4-i]дитиазоло[4,5-a:5',4'-c]феназина.
3. Получены фторсодержащие производные тиено[3,4-b]пиразина, дитиено[3',2':3,4;2",3":5,6]бензо[1,2-d]имиазола, нафто[2,1-b:3,4-b']дитиофена и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-g]хиноксалина. Показано, что введение фтора является эффективным методом контроля уровней ВЗМО и НСМО соответствующих структур.
4. Для синтеза группы новых электроактивных олигомеров с интенсивным поглощением в ближней ИК-области успешно применена реакция кросс-сочетания Стилле.
5. Изготовлены олигомер-фуллереновые солнечные фотоэлементы с объемным гетеропереходом и изучены их фотовольтаические характеристики.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений**

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как строение всех новых соединений однозначно установлено современными физико-химическими методами: спектроскопия ЯМР с применением самых разнообразных одно- и двумерных корреляционных спектров, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементным анализом, гель-проникающей хроматографии.

## **Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики**

Разработанный в ходе выполнения исследования набор методов и подходов является новым инструментом органического синтеза, который можно эффективно использовать для направленного получения новых электроактивных олигомеров с интенсивным поглощением в ближней ИК-области.

## **Общая характеристика диссертационной работы**

В целом, представленная работа вносит значительный вклад в создание новых методов получения новых электроактивных олигомеров с интенсивным поглощением в ближней ИК-области.

Содержание автореферата в полной мере соответствует содержанию диссертации. Опубликованные работы в достаточной мере отражают основные результаты исследования. Содержание диссертации и опубликованных работ соответствуют теме диссертации и научной специальности.

## **Замечания**

При ознакомлении с работой можно сделать некоторые замечания.

1. Полученные автором реакцией Стилле структуры правильнее называть олигомерами, а не полимерами.
2. Ряд полученных соединений, как новых, так и известных, охарактеризованы только спектрами  $^1\text{H}$  ЯМР. Для новых соединений такую идентификацию приходится признать недостаточной, а для известных соединений следовало приводить сопоставление полученных результатов с литературными данными, что автор не сделал.
3. Для ряда соединений число атомов водорода в молекулярных структурах не соответствует числу протонов по данным  $^1\text{H}$  ЯМР: для соединения **54** соответствующие значения равны 24 и 13, для соединения **192 – 98** и 49, для соединения **192a – 100** и 49.
4. В текстах диссертации и автореферата встречаются неудачные выражения и ошибки в названиях: «ароматизовали» вместо «подвергали ароматизации», «флюорен» вместо «флуорен». Неясно, что автор имеет ввиду под определением «полициклические аннелированные производные».

Высказанные замечания касаются лишь оформления работы и не ставят под сомнение основные положения диссертации.

## **Заключение по диссертационной работе в целом**

В целом, рецензируемая диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Автор не только синтезировал значительное число новых донорных и акцепторных структур, но и получил соответствующие новые электроактивные олигомеры с интенсивным поглощением в ближней ИК-области.

По своей актуальности, научной новизне, содержанию и объёму выполненных исследований, практической значимости представленная работа Константина Игоря Олеговича соответствует паспорту научной специальности 02.00.03 Органическая химия, п. 3 - Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул и удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. В работе развиты новые подходы к получению новых электроактивных олигомеров с интенсивным поглощением в ближней ИК-области.

Автор работы Константинов Игорь Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия», 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения»

Заслуженный деятель науки РФ,  
профессор

(Валерий Фёдорович Травень)

Почтовый адрес составителя:

125047, ГСП, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9

Телефон:

8-(499)-978-94-07

Адрес электронной почты:

valerii.traven@gmail.com

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Российский  
химико-технологический университет имени Д.И.  
Менделеева»

Должность:

Руководитель ВХК РАН, д.х.н., профессор

Подпись В. Ф. Травеня заверяю:

Ученый секретарь Российского химико-технологического университета  
имени Д. И. Менделеева



Нина Константиновна Калинина