

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
синтетических полимерных материалов им.
Н.С. Ениколопова Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.
Пономаренко С.А.
«19» сентября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Диссертационная работа Чуйко И.А. «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» выполнена в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПМ РАН) в Лаборатории полимерных солнечных батарей.

Тема диссертации была утверждена на заседании Ученого совета Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (Протокол № 19 от 16.11.2021 г).

В диссертационной работе использованы результаты, полученные при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема: FF5M-2024-0003, Российского научного фонда (№ 20-73-00266, № 22-19-00812) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2024-532).

Чуйко И.А. в 2021 году окончила МИРЭА – Российский технологический университет по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», в том же году поступила в аспирантуру Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук (ИСПМ РАН) и стала сотрудником ИСПМ РАН.

Научный руководитель:

Лупоносов Юрий Николаевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), Отдел органической электроники, заведующий лабораторией полимерных солнечных батарей, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук.

Диссертационная работа была заслушана на заседании Ученого совета ИСПМ РАН (Протокол № 9 от 03.07.2025 г).

На заседании присутствовали:

12 членов Ученого совета ИСПМ РАН: чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н., чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А., чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н., д.х.н. Кузнецов А.А., д.х.н. Зезин А.А., д.х.н. Шевченко В.Г., д.х.н. Бермешев М.В., д.х.н. Лупоносов Ю.Н., Dr. rer. nat. Литвинов А.Е., к.х.н. Миленин С.А., к.х.н. Калинина А.А., к.х.н. Гетманова Е.В.

10 сотрудников ИСПМ РАН: м.н.с. Пучков А.А., м.н.с. Полетавкина Л.А., м.н.с. Благодарная Е.Д., н.с. Балакирев Д.О., м.н.с. Исаева Ю.А., к.т.н. Коваленко Д.А., к.х.н. Быкова И.В., к.х.н. Тарасенко С.А., м.н.с. Талалаева Е.В., м.н.с. Семкина А.С.

1 приглашенный: к.ф.-м.н. Иванов Д.А. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Кузнецов А.А.: При ацилировании трифениламина какой выход монозамещенного соединения? Есть ли ди-замещенные, как очищали? Какой метод вы использовали в работе – окислительную полимеризацию или поликонденсацию по Сузуки? О каком сополимере вы говорите, какая у него структура? Он получен методом полимераналогичных превращений? Оценивали его микроструктуру? Влияет ли на свойства сополимера его тип (статистический или блочный)? Какой тип перехода поглощения полимеров, меняется ли тип перехода в длинноволновой области (π - π или n - π переход)? Необходимо не только говорить о гипсохромном или батохромном сдвиге, но и характеризовать тип перехода. В каком растворителе оценивали оптические свойства? Влияет ли природа растворителя на свойства полимеров? Интересно было бы посмотреть, как меняется поглощение в амидных растворителях. Что происходит с полимером после стеклования? Они деструктируют до или после стеклования? Нужно сказать о пленкообразовании и связать данное свойство с целью работы.

к.ф.-м.н. Иванов Д. А.: что можно сказать про фазовое поведение, не наблюдалось ли образование жидких кристаллов? Какие слои образуются на подложках?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: на схеме приведено мономерное звено, а какую цепочку образует полимер, образуются ли цис-, транс-изомеры? Что стеклется в полимере? Какой скачок теплоемкости при стекловании? Какая степень полимеризации? Может ли образовываться цикл?

д.х.н. Кузнецов А.А.: Делали ли светорассеяние, какой размер клубка?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Озерин А.Н.: Хорошо бы сделать грамотное светорассеяние (статистическое), чтобы определить молекулярную массу.

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: Как сказывается концентрация раствора полимеров на спектрах поглощения?

к.х.н. Миленин С.А.: оправдал ли себя метод окислительной полимеризации с хлоридом железа по сравнению с другими методами синтеза, если выход целевого продукта во многих случаях не превышает 50%?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.: Чем ограничивается выход реакции?

д.х.н. Кузнецов А.А.: Какое молекулярно-массовое распределение имеют полимеры? Есть обрыв в реакциях полимеризации? Что происходит с окислителем в процессе реакции (остается, расходуется)?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.: Какое количество окислителя вы используете?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: Какая предельная растворимость полимеров? Что из себя представляет 10% раствор полимера? Какого цвета полимеры? Если взять концентрированный раствор, преломляет ли он свет?

д.х.н. Кузнецов А.А.: Какова прочность пленки?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Чвалун С.Н.: Как изготавливается батарейка? Как наносится пленка полимера?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.: Какова толщина полимерной пленки, нанесенной на устройство? Почему повышается температура разложения при переходе от полимера Р1 к полимеру Р2? Что вы понимаете под структурными свойствами? Неудачный термин, нужно убрать из выводов.

д.х.н. Бермешев М.В.: Я не знаком с более ранними вашими работами, поэтому вопрос по заместителям на трифениламин – пробовали вводить не в п-положение, а в м-положение? Использовали ли нитро- или сложноэфирные группы? Проводили ли оптимизацию условий окислительной полимеризации? Какие концевые группы в полимерах, водород?

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А.: цельная работа, получено много новых мономеров, есть синтез, свойства, перспективы применения, публикации. Я бы сказал – образцовая работа. Можно рекомендовать к защите.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы провел всю синтетическую часть работы, включая подготовку и очистку реагентов, синтез промежуточных и конечных соединений, принимал непосредственное участие во всех ее этапах – от постановки задач, планирования и проведения экспериментов до анализа, обобщения, интерпретации и публикации полученных результатов.

Достоверность полученных результатов исследования обеспечивается использованием современных методов исследования, использованием оборудования и измерительной аппаратуры, применением современных методов обработки и анализа экспериментальных данных. Результаты работы прошли строгое рецензирование и были опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных «Web of Science» и «Scopus».

Научная новизна. В ходе выполнения диссертационной работы была разработана схема синтеза, с использованием которой были получены новые модельные и Д-А полимеры на основе ТФА различного строения, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, вариантом заместителя при ней и наличием сопряженного π -спейсера. Были установлены особенности влияния химической структуры полученных полимеров на комплекс их физико-химических свойств. Было продемонстрировано успешное использование некоторых полимеров в качестве дырочно-транспортных слоев (ДТС) в перовскитных солнечных батареях (ПСБ) с разной архитектурой и в качестве катодного материала в литий-ионных батареях. Впервые продемонстрирован подход к получению ДТС на основе смеси молекулы с якорной группой и Д-А полимера схожего химического строения, позволяющий успешно использовать метод печати для его нанесения при изготовлении ПСБ с p-i-n архитектурой. Впервые показано, что использование оригинального подхода по созданию ДТС на основе смеси двух полимерных материалов, а именно, Д-А полимеров с фторсодержащими электроноакцепторными группами на основе ТФА, полученных в рамках данной работы, и коммерческого РТА позволяет повышать КПД и долговременность работы устройств с n-i-p архитектурой по сравнению с референсным устройством.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения выявленных закономерностей «структура-свойство» для настройки спектральных, оптических и электрохимических свойств и фазового поведения полимеров на основе трифениламина путём введения различных электроноакцепторных атомов и групп, солубилизирующих фрагментов и сопряженного π -спейсера. Установлено, что тип электроноакцепторной группы эффективно влияет не только на энергию уровней НСМО, ширину запрещённой зоны и спектр поглощения полученных полимеров, но и их температуры стеклования и деструкции. Введение алкильных и фенильных заместителей при электроноакцепторной группе оказывает влияние на термическую стабильность и фазовое поведение полимеров, а наличие сопряженного π -спейсера оказывает комплексное воздействие на данные параметры.

Полученные полимеры обладают комбинацией ценных для практического применения свойств, таких как подходящие энергии уровней ВЗМО для транспорта дырок и приемлемые для аморфных материалов значения дырочной подвижности, эффективное поглощение света в УФ и видимой области спектра, высокие значения растворимости и температуры деструкции и стеклования.

Продemonстрировано успешное использование отдельных полимеров в перовскитных солнечных батареях. Полимеры позволяют повышать КПД и стабильность таких устройств, что открывает новые возможности для дальнейшего развития перовскитной солнечной энергетики. В частности, в работе был предложен способ оптимизации свойств ДТС смещением Д-А полимера с молекулами схожего химического строения, имеющими якорную группу, приводящий к формированию однородных пленок и уменьшению дефектов на ней при слот-матричной печати перовскитных модулей, что способствует увеличению КПД перовскитных солнечных модулей (50×50 мм) с 13.98% до 15.83% и трехкратному увеличению долговременности работы при повышенной температуре (65 °С) вплоть до 1630 ч (LT₈₀). Использование в качестве ДТМ смеси двух полимерных материалов, а именно, Д-А полимеров со фторсодержащими ЭА группами, полученных в работе, и коммерческого РТА позволяет повышать КПД устройств с n-i-p архитектурой с 18.4% до 19.9%, а долговременность работы LT₄₀ достигает 300 ч.

Возможность успешного использования подобных полимеров в металл-ионных аккумуляторных батареях в качестве катодного материала продемонстрирована на одном из полимеров. Первичные данные позволяют сделать вывод о высокой стабильности и высоком напряжении полученных прототипов устройств.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Материалы диссертации соответствуют следующим направлениям исследований паспорта научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения»:

п. 2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

п. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Полнота изложения материалов диссертации.

Результаты работы были представлены на 17 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов:

International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021, IFSOE-2022, IFSOE-2023, IFSOE-2024); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых («Ломоносов-2021», «Ломоносов 2022», «Ломоносов-2023» «Ломоносов-2024», «Ломоносов-2025»); Всероссийская школа-конференция с международным участием по биосовместимой электронике и робототехнике (2022, 2023, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии» (2022); International School on Hybrid, Organic and Perovskite Photovoltaics (HOPE-PV 2023, HOPE-PV 2025); IX Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (2023); IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры 2024»; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (2024).

По теме диссертации опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Highly electrochemically and thermally stable donor- π -acceptor triphenylamine-based hole-transporting homopolymers via oxidative polymerization / Y.N. Luponosov, A.N. Solodukhin, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregodova, S.A. Ponomarenko // New J. Chem. – 2022. – Vol. 46. – № 25. – P. 12311-12317. **Q2**
2. Tailoring wetting properties of organic hole-transport interlayers for slot-die coated perovskite solar modules / T.S. Le, **I.A. Chuyko**, L.O. Luchnikov, K.A. Ilicheva, P.O. Sukhorukova, D.O. Balakirev, N.S. Saratovsky, A.O. Alekseev, S.S. Kozlov, D.S. Muratov, V.V. Voronov, P.A. Gostishchev, D. A. Kiselev, T.S. Ilina, A.A. Vasilev, A. Y. Polyakov, E.A. Svidchenko, O.A. Maloshitskaya, Yu. N. Luponosov, D.S. Saranin // Sol. RRL. – 2024. – Vol. 8. – № 22. – P. 2400437. **Q1**
3. **Chuyko, I.A.** Polymers based on triphenylamine: synthesis, properties, and applications / **I.A. Chuyko**, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko, Yu N. Luponosov // Russ. Chem. Rev. – 2025. – Vol. 94. – № 1. – P. RCR5152. **Q1**
4. Modulation of novel self-assembling monolayer materials for perovskite solar cells derived from triphenylamine carboxylic acids: π -spacer length matters / D.O. Balakirev, E.D. Blagodarnaia, E.A. Ilicheva, P.K. Sukhorukova, M.V. Zolotov, N.S. Saratovsky, K.P. Trainov, A.Y. Belyy, **I.A. Chuyko**, S.M. Peregodova, L.O. Luchnikov, D.S. Saranin, Y.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – Vol. 313. – P. 117908. **Q1**

5. Triphenylamine-based polymers with fluorinated electron-acceptor groups as hole-transport materials for perovskite solar cells / I.A. Chuyko, M.N. Kevreva, S.M. Peregudova, A.K. Kalinichenko, V.V. Ozerova, A.V. Bakirov, S.M. Aldoshin, P.A. Troshin, Yu.N. Luponosov // Synth. Met. – 2025. – P. 117968. Q1

По итогам заседания Ученого совета принято следующее заключение:

Диссертационная работа Чуйко И.А. «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года № 1083, предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения».

По итогам заседания Ученого совета было принято решение рекомендовать диссертационную работу Чуйко И.А. «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» к защите на диссертационном совете Д 24.1.116.01 (Д 002.085.01) при ФГБУН ИСПМ РАН на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» (химические науки).

Ученый секретарь ИСПМ РАН,
К.Х.Н.



Гетманова Е.В.