

ОТЗЫВ

официального оппонента Межуева Ярослава Олеговича на диссертационную работу Чуйко Ирины Александровны «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 –

Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертационная работа Чуйко И.А. посвящена синтезу методом окислительной полимеризации новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами и оценке перспективности использования в гибридной электронике.

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена комплексом фундаментальных и прикладных задач, стоящих перед такой областью исследования, как органическая и гибридная электроника. Как было отмечено автором, разработка новых органических полупроводниковых материалов, в частности, эффективных дырочно-транспортных материалов для перовскитных солнечных батарей и катодных материалов на основе трифениламина для металл-ионных аккумуляторов, является одним из ключевых направлений. В своей работе Чуйко И.А. сфокусировалась на актуальном направлении молекулярного дизайна органических полупроводников – создании полимеров донорно-акцепторного строения, что позволяет сочетать электронодонорный трифениламин с различными электроноакцепторными группами, тем самым тонко настраивать оптоэлектронные свойства целевых материалов. Важным достоинством работы является выбор в качестве основного метода синтеза окислительной полимеризации с использованием доступного окислителя хлорида железа (III), что представляет собой технологически перспективную альтернативу более сложным методам кросс-сочетания.

Диссертационная работа изложена грамотным научным языком, носит целостный и заверченный характер, ее структура и оформление соответствует требованиями, предъявляемыми к кандидатским диссертациям. Работа включает в себя несколько основных разделов. Во введении отражена актуальность проблемы исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, показана ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту, методы исследования, приведены степень достоверности, полнота опубликования в печати и апробация результатов. В литературном обзоре рассматривается классификация ТФА-содержащих полимеров, различные методы синтеза полимеров. На разных примерах показано, как строение полимеров, а также введение ЭА блоков в структуру полимеров

способствует тонкой настройке оптоэлектронных свойств получаемых материалов. В заключительном разделе рассматривается применение полимеров на основе ТФА в различных устройствах органической электроники. Выводы, сформулированные в диссертации логичны, достоверны и внутренне непротиворечивы. Достоверность результатов, подтверждается использованием комплекса современных методов исследования, адекватных поставленным задачам, а также их взаимной согласованностью.

Научная новизна диссертационной работы включает несколько аспектов. Разработка схем синтеза и получение серии новых Д–А гомополимеров на основе ТФА методом окислительной полимеризации, что позволяет обойти проблемы, присущие методам кросс-сочетания (необходимость в двух функциональных мономерях, дорогостоящих катализаторах и токсичных реагентах). Установление взаимосвязей «структура–свойство». В работе изучено влияние не только типа ЭА группы, но и заместителей при ней, а также наличия π -спейсера на целый комплекс свойств (например, оптические, электрохимические, термические). Демонстрация применения полученных материалов в перовскитных солнечных батареях с различной архитектурой (n-i-p, p-i-n) и использование инновационных подходов, таких как создание композитных ДТС на основе смеси полимера Д–А строения и молекулы с якорной группой для слот-матричной печати, а также апробация полимера в качестве катодного материала для литий-ионной аккумуляторной батареи.

Теоретическая значимость работы заключается в создании научной базы для целенаправленного молекулярного дизайна полимерных материалов с предсказуемыми свойствами, что является ценным вкладом в химию высокомолекулярных соединений.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и подтверждается конкретными результатами. Показано, что использование синтезированных в работе полимеров приводит к повышению КПД и стабильности перовскитных солнечных батарей. А использование полученного полимера в качестве катодного материала открывает путь к созданию литий-ионных батарей с повышенным рабочим напряжением.

Автореферат отражает содержание диссертации. Результаты прошли апробацию на ряде конференций, а основное содержание диссертации опубликовано в пяти статьях в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень ВАК, а также включенных в базы Web of Science и Scopus. Таким образом, требования к публикации результатов соискателем ученой степени И.А. Чуйко в полной мере выполнены.

По тексту диссертации имеются следующие замечания и рекомендации:

1. Хотя текст диссертации выстроен логично и написан хорошим научным языком, имеются опечатки, а также неудачные фразы и обороты, например, «можно

варьировать значения граничных молекулярных орбиталей» (стр. 19), «Напротив, высокая молекулярная масса и высокий выход (> 96%) растворимого полимера были получены при 60 °C за 4 часа, в то время как более длительное время реакции при данной температуре приводит к гелеобразованию до ~96% и низкой молекулярной массе [113].» (стр. 40), «FeCl₃ является более сильным окислителем в отличие от H₂O₂ или DDQ и при этом обладает частичной растворимостью в органических растворителях, в частности, в нитробензоле, в отличие от не менее сильных окислителей K₂Cr₂O₇ и KMnO₄.» (стр. 112), «Растворимость полимеров является простым, но важным параметром, позволяющим правильно подобрать методы исследования и предложить сферы дальнейшего практического использования полученных полимеров.» (стр. 116) и некоторые другие.

2. Автор, по тексту диссертации многократно повторяет достоинства и хорошо известные общие соображения функционально-ориентированного дизайна полисопряженных систем для применения в сфере молекулярной электроники. Вероятно, иногда многократное упоминание одних и тех же достоинств разработанных подходов и полимеров, является избыточным. Также отмечается, что достоинством окислительной полимеризации является дешевизна метода и отсутствие необходимости в использовании дорогостоящих палладиевых катализаторов. Вместе с тем, на стадиях синтеза мономеров, реакции кросс-сочетания все равно повсеместно используются, что делает полученные полимеры весьма дорогостоящими.
3. На стр. 120 отмечается «ММ полимера сополимера Р6 снизилась до 21000 Да (M_N) и 60000 Да (M_W) относительно гомополимера Р5. В данном случае свой вклад на такой результат, помимо уменьшения массы полимерного звена, могут вносить карбоксильные группы, способные взаимодействовать с сорбентом хроматографических колонок, что сказывается на времени выхода полимера из колонки и, как следствие, занижении ММ». После данного предложения было бы не лишним упомянуть природу сорбента, однако этого сделано не было, по крайней мере, в главе 3 «Результаты и обсуждение».
4. На стр. 144. утверждается «Также хотелось бы подчеркнуть, что различия в молекулярных массах всех рассматриваемых выше полимеров безусловно могут оказывать влияние на показатели стабильности.» Данное утверждение, как представляется, требует дальнейшего логического развития, которого, к сожалению, не последовало.

5. На стр. 117 – 118 отмечается «Возможно, столь высокую ММ полимеров и широкое ММР можно объяснить тем, что при полимеризации мономеров М4 и М5 визуально наблюдалось резкое увеличение вязкости реакционной системы, что может приводить к так называемому гель-эффекту, когда снижается вероятность преждевременного обрыва цепи, что позволяет полимерным цепям расти дольше [271]. Однако данный тезис требует дополнительных исследований, которые в данной работе не проводились.» Следует отметить, что в дополнительных исследованиях здесь нет необходимости, так как развитие гель – эффект противоречит самой идеи механизма окислительной полимеризации, состоящей в достижении роста цепи через рекомбинацию промежуточно образующихся катион-радикалов.
6. Хотя на стр. 116 прямо отмечено «Детальное изучение кинетики таких процессов не входило в задачи диссертации.», рассмотрение кинетики могло бы значительно украсить работу и разрешить ряд фундаментальных вопросов, связанных с механизмом реакции. Не считая это каким-либо недостатком, сложно игнорировать ряд интересных вопросов, которые при детальном рассмотрении выдвигает на передний план диссертация И.А. Чуйко. В тексте диссертации повсеместно, рассматривается связь реакционной способности мономеров и их активных центров в окислительной полимеризации производных трифениламина. Так в работе на уровне предположения рассматривается катион-радикальный механизм, причем в обзоре литературы отмечается, что введение электроноакцепторных заместителей способствует образованию высокомолекулярных полимеров. Вероятно, это может являться результатом окислительной деструкции цепей с электронодонорными заместителями, но это требует отдельных детальных исследований. Другой, альтернативной, причиной этого эффекта, может быть меньшая скорость рекомбинации катион-радикалов по сравнению со скоростью их образования при окислении мономера. Хотя данное предположение кажется весьма спорным (в быстрой стадии из устойчивой молекулы образуется реакционноспособный катион-радикал), особенно в случае химической окислительной полимеризации (производных трифениламина), но Автор склоняется именно к нему на стр. 115 – 116 «С другой стороны, наличие даже слабой электрон-дефицитной карбонильной группы должно дестабилизировать и без того обедненный электронами катион-радикал М3. Поэтому очевидно, что катион-радикалы мономеров с ЭА группами будут активнее реагировать друг с другом, образуя нейтральную молекулу.». С учетом сказанного, исследования, направленные на установление механизма

окислительной полимеризации трифениламина и его производных кажутся в фундаментальном отношении перспективными и представляются важным направлением развития работы в будущем.

Несмотря на то, что в мировой литературе применительно к полимеризации трифениламина и его производных под действием окислителей устоялся термин «окислительная полимеризация», вероятно, по аналогии с окислительной полимеризацией анилина, эта параллель не столь очевидна. По крайней мере, если исходить из механизма, приведенного на рис. 3.1.3 на стр. 112, процесс окислительного синтеза политрифениламинов следовало бы классифицировать как «окислительную поликонденсацию», так как любые катион-радикалы п-меров могут реагировать между собой. Этим процесс кардинально отличается от окислительной полимеризации анилина и его производных, где катион-радикалы п-меров (образуют новую фазу) рекомбинируют почти исключительно с катион-радикалами мономера. В связи с последним, возникает вопрос, удалось ли выделить исходный мономер из системы на завершающих стадиях реакции?

Все аспекты, перечисленные в п. 6, являются рекомендациями, отражающими те новые фундаментальные вопросы, которые ставит работа И.А. Чуйко, что является ее несомненным достоинством.

Сформулированные замечания не затрагивают основных положений диссертации и не влияют на выводы, и носят преимущественно характер рекомендаций.

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки) в направлениях исследования 2 и 9.

Результаты, представленные в диссертации Чуйко Ирины Александровны «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» могут быть рекомендованы для использования в работе в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, МИРЭА – Российском технологическом университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова и других профильных организаций, деятельность которых связана с синтезом и применением полисопряженных систем.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Чуйко Ирины Александровны «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» отвечает требованиям п.п. 9 - 14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, а именно разработка дизайна новых макромолекул на основе производных трифениламина со специальными свойствами и методов их синтеза по реакции окислительной полимеризации, а ее Автор, Чуйко Ирина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой биоматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук (02.00.06 Высокомолекулярные соединения), доцент (02.00.06 Высокомолекулярные соединения)



Межуев Ярослав Олегович

21.11.2025

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Адрес сайта: <https://www.muctr.ru/>

Тел.: +7 499 972 48 08

Email: mezhev.i.o@muctr.ru

Подпись заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктора химических наук, доцента Межуева Ярослава Олеговича

у д о с т о в е р я ю

Ученый секретарь

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор технических наук, профессор

Николай Александрович Макаров



21.11.2025