

ОТЗЫВ

официального оппонента Князевой Екатерины Александровны 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»

Полимеры открывают широкие возможности для создания функциональных материалов благодаря целенаправленному дизайну молекулярной структуры, позволяющему тонко настраивать их ключевые свойства. Полимерные материалы имеют ряд неоспоримых преимуществ перед малыми молекулами, заключающиеся в формировании тонких пленок оптимальной морфологии различными современными методами нанесения, высокой стабильности как при высокотемпературной обработке, так и при эксплуатации в экстремальных условиях, а также сравнительно легкой модификации мономерных звеньев. Несмотря на все многообразие существующих полимерных материалов, остается острая потребность в разработке новых полимерных структур, обладающих заданным спектром определенных характеристик. Трифениламин (ТФА) является легкодоступным мономером, обладающим широкими возможностями для введения в его структуру различных функциональных групп, которые позволяют получать полимерные материалы с различными физико-химическими свойствами. Диссертационная работа Чуйко Ирины Александровны направлена на расширение ряда сопряженных гомополимеров на основе трифениламина, содержащего электроноакцепторные заместители, демонстрацию возможности их исследования в качестве функциональных материалов для использования в полимерных солнечных и литий-ионных аккумуляторных батареях, а также установление фундаментальной зависимости «структура-свойства» для синтезированных структур. В качестве основного синтетического подхода для получения полимеров диссертантом выбрана окислительная полимеризация, применение которой не требует получения промежуточных элементоорганических производных и использования палладиевых катализаторов в альтернативных методах синтеза с помощью реакций кросс-сочетания.

Диссертационная работа Чуйко И.А. имеет традиционную структуру и включает в себя введение, литературный обзор, раскрывающий способы получения полимеров на основе ТФА, возможностям их функционализации и практического применения, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы и внушительный список цитируемых источников, состоящий из 277 наименований. Стоит отметить хорошую структурированность литературного обзора, дающую четкое представление об

объеме накопленных знаний в области синтеза и применения ТФА-содержащих полимеров, а также о перспективах развития данной области. Из литературного обзора вполне логично вытекают общая проблематика диссертационной работы и конкретные практические задачи, решение которых позволит достичь поставленной цели.

В экспериментальной части приведено доказательное описание методов исследования и физико-химического анализа, которые использовались автором. Также приведены подробные методики синтеза как мономеров, так и полимерных целевых соединений. Однако для всех исходных веществ со сравнительно простой структурой нет ссылок на литературные данные, а также сравнения полученных спектральных характеристик с полученными в литературе. Несмотря на то, что на такие соединения автор приводит доказательство структуры, ссылка на первоисточник позволила бы не проводить избыточные структурные исследования и ограничиться подтверждением строения только данными ^1H ЯМР. Это же касается и модельных полимеров P1-P3, которые известны из литературы, поэтому можно было бы дать ссылку и сравнение с литературными данными как при их характеристизации, так и при описании некоторых их свойств, описанных ранее.

Доказательство строения целевых структур не вызывает сомнений и проведено с привлечением доступных методов анализа. При этом, учитывая многообразие соединений, содержащих атомы фтора, было бы целесообразно дополнить спектральные характеристики данными ЯМР на ядрах ^{19}F . Также характеристизацию как известных, так и новых мономерных структур было бы целесообразно дополнить данными температуры плавления и ИК-спектроскопии. Для продуктов, выделенных методом колоночной хроматографии, предпочтительно указание фактора удерживания (R_f), что поможет воспроизвести методику с большей точностью. При описании спектров ^1H ЯМР автор использует выражение «перекрывающиеся сигналы», подразумевая под этим, вероятно, мультиплет. Как правило, в данном случае используется обозначение «м», характеризующее неразрешенную мультиплетность сигналов. Тем не менее, следует отметить экспериментальное мастерство автора в проведении разнообразных химических процессов.

Обсуждение результатов, полученных автором, включает подробное описание синтетических методов получения мономерных звеньев и соответствующих полимеров, сгруппированных по классам целевых структур. Выбор объектов исследования обоснован и логичен, при взгляде на целевые структуры прослеживается причинно-следственная связь, обуславливающая увеличение молекулярной сложности конечных полимеров. Для всех как модельных, так и новых полимеров исчерпывающе изучены физико-химические свойства, включая термические свойства и фазовое поведение, дырочную подвижность, а

также оптические и электрохимические свойства. Полученные данные Ирина Александровна сравнивает между собой внутри сформированных групп: в ряду модельных полимеров, в ряду полимеров с цианоэфирными и дициановинильными ЭА группами, в ряду полимеров со фторсодержащими ЭА группами, а также, где это уместно, между представителями обозначенных рядов. Зависимости, выявленные Чуйко И.А., легко подтверждаются таблицами и графиками, приведенными как в тексте работы, так и в приложениях. Найденные закономерности вполне логичны и соотносятся с общими соображениями влияния заместителей в мономерных звеньях на свойства соответствующих полимеров.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается демонстрацией возможности использования некоторых полученных полимеров в качестве дырочно-транспортного слоя (ДТС) в перовскитных солнечных батареях (ПСБ) прямой и инвертированной структуры, а также в качестве катода в металл-ионных аккумуляторных батареях. Несмотря на то, что сами по себе полученные полимеры не могут использоваться в качестве эффективных ДТС, они, тем не менее, могут выступать в качестве добавок к эталонным полимерам, улучшая ключевые характеристики конечных устройств. В частности, добавление полученных в работе полимеров в структуру ПСБ повышает их стабильность по сравнению с ПСБ без добавок. Автором показана перспективность использования одного из полученных полимеров в качестве катодного материала в литий-ионной батарее. Устройство на основе полимерного катода продемонстрировало высокую стабильность на протяжении 50 циклов, а также высокое электродное напряжение.

Таким образом, в диссертации успешно сочетаются достаточно большой объем экспериментальной синтетической работы по получению мономерных функционально замещенных трифениламинов и гомополимеров на их основе, всестороннее изучение физико-химических свойств полученных соединений, а также демонстрация возможности их применения в качестве компонентов полимерных солнечных и металл-ионных аккумуляторных батарей. Широкий спектр методов, использованных в работе как для синтеза и характеристики полученных соединений, так и для определения и изучения физико-химических свойств, демонстрирует, что Чуйко И.А. владеет глубокими междисциплинарными знаниями и комплексным экспериментальным подходом, что позволяет ей всесторонне подходить к решению поставленных задач.

Представленные в заключении выводы логически вытекают из полученных результатов и не только демонстрируют системное решение каждой из поставленных задач, но и обладают высокой степенью достоверности, базируясь на комплексном

анализе экспериментальных данных. Автореферат отражает основные результаты, полученные в ходе работы, которые также были представлены на 17 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов и опубликованы в 5 научных статьях в высокорейтинговых зарубежных рецензируемых изданиях из перечня ВАК. Полученные в диссертации Чуйко И.А. результаты носят междисциплинарный характер и представляют несомненный интерес для научного сообщества, поскольку открывают перспективы для фундаментальных исследований в области химии материалов и могут быть использованы в решении узкопрактических задач.

Текст диссертации выдержан в научном стиле и практически не содержит опечаток и неточностей. Общее положительное впечатление, создающееся грамотностью изложения и аккуратным оформлением работы, перекрывает единичные опечатки, встречающиеся в тексте.

В процессе ознакомления с текстом диссертационной работы Чуйко И.А. возникли следующие комментарии и вопросы:

1). Реакции, представленные на рисунке 1.3.13 не совсем корректно называть ацилированием по Фриделю-Крафтсу.

2). В Таблице 3.2.2 значения максимумов поглощения приведены для разбавленных растворов в ТГФ, а на рисунке 3.2.3 приведены спектры поглощения полимеров Р1 и Р3 в растворах в хлороформе. Возможно, следовало привести к единообразию.

3). Почему для ряда полимеров наблюдается плавление, в то время как большинство полимеров имеют только температуру стеклования? Какие структурные особенности полимера Р10 позволяют наблюдать не только процесс стеклования, но и плавление?

4). При анализе спектров поглощения автор сравнивает значения длинноволновых максимумов поглощения растворов полимеров с цианоэфирными и дициановинильными группами с максимумами поглощения растворов модельных полимеров Р1-Р3. Такое сравнение кажется не совсем корректным, поскольку длинноволновые максимумы поглощения относятся к внутримолекулярному переносу заряда между донорной ТФА группой и ЭА цианоэфирным или дициановинильным фрагментом, которые у модельных полимеров Р1-Р3 отсутствуют.

5). Спектр поглощения раствора полимера Р9 имеет три максимума поглощения. Есть ли у автора предположение о природе этого явления?

6). При сравнении свойств полимеров со фторсодержащими группами к рассматриваемому множеству было бы уместно добавить полимеры Р9 и Р11, анализ свойств которых в свете полученных данных помог бы установить дополнительные

закономерности влияния введения одного или нескольких атомов фтора в структуру мономерных звеньев.

7). Почему в качестве дырочно-транспортных материалов в перовскитных солнечных батареях с p-i-n архитектурой использовались только полимеры P10 и P11?

8). Почему в качестве материалов для дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных батареях с n-i-p архитектурой были исследованы только полимеры со фторсодержащими группами? В частности, полимеры P4, P5 и P9 обладают схожими значениями дырочной подвижности и энергии ВЗМО, а полимер P9 имеет также и термическую стабильность, сравнимую с выбранными полимерами P12-P14.

Высказанные вопросы и замечания не имеют принципиального характера и ни в коей мере не умаляют высокую научную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Чуйко Ирины Александровны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., в актуальной редакции), а ее автор – Чуйко Ирина Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения (химические науки)».

Старший научный сотрудник лаборатории полисеразотистых гетероциклов № 31
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН),
к.х.н. (специальность 02.00.03 – «Органическая химия»)
Князева Екатерина Александровна

20.11.2025

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Адрес сайта: <https://zioc.ru/>

+7(499)137-29-44, katerina_knyazev@ioc.ac.ru

Подпись Князевой Е.А. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



Коршевец И.К.

20.11.2025