

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«21» *ноября* 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) 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)

Актуальность темы диссертационной работы Чуйко И.А., посвященной синтезу методом окислительной полимеризации новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами, оценке перспективности использования в гибридной электронике, обусловлена стремительным развитием органической и гибридной оптоэлектроники и необходимостью создания новых эффективных органических полупроводниковых материалов. Особый интерес в данной области представляют трифениламин (ТФА)-содержащие полимеры донорно-акцепторного строения, которые сочетают преимущества полимерных материалов (хорошая растворимость, пленкообразующие свойства, высокая термическая стабильность) с возможностью тонкой настройки оптоэлектронных свойств за счет введения электроноакцепторных групп. Такие материалы перспективны для создания нового поколения оптоэлектронных устройств, включая перовскитные солнечные батареи и

металл-ионные аккумуляторы, о чем подробно изложено в литературном обзоре диссертационной работы. Актуальность проведенных Чуйко И.А. исследований не вызывает сомнений и определена необходимостью создания новых функциональных материалов с улучшенными, прогнозируемыми свойствами для применения их в органической и гибридной электронике и фотонике.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, в которой подробно описаны объекты и методы исследования, обсуждения результатов, выводов, списка литературных источников. В Приложении А представлены дополнительные экспериментальные данные. Работа изложена на 202 страницах печатного текста, включает 70 рисунков и 11 таблиц. Список цитируемых литературных источников содержит 277 наименований.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы научной работы, сформулирована цель, задачи диссертационного исследования, его методология, научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, результаты их апробации и публикации.

Литературный обзор (Глава 1) состоит из четырех разделов. Первый раздел отражает историю развития органической электроники и дырочно-транспортных материалов на основе ТФА. Во втором разделе детально рассматриваются типы ТФА-содержащих полимеров, дана их классификация в зависимости от строения. Показано, как строение полимеров, в частности, введение электроноакцепторных (ЭА) групп в структуру полимеров изменяет оптоэлектронные свойства материалов. Автором проанализированы области применения полимеров на основе ТФА - в перовскитных солнечных батареях, металл-ионных аккумуляторных батареях, электрохромных устройствах, органических светоизлучающих диодах и различных сенсорах.

Экспериментальная часть (Глава 2) содержит описание используемых в работе материалов, методик синтеза мономеров и полимеров на основе ТФА, а также методов исследования и физико-химического анализа и методик изготовления устройств.

Глава 3 (Результаты и обсуждения) состоит из трех основных разделов. В первом из них приведен подбор условий проведения окислительной полимеризации, описан синтез нескольких групп полимеров на основе ТФА: модельных, с цианоэфирными и дициановинильными, а также с фторсодержащими ЭА группами. Второй раздел посвящен сравнительному анализу физико-химических свойств полученных полимеров на основе ТФА с различными ЭА группами и модельных полимеров. Заключительный раздел содержит информацию о тестировании отдельных полимеров, полученных в диссертационной работе, в перовскитных солнечных батареях в качестве ДТМ и в литий-ионной аккумуляторной батарее в качестве катодного материала.

Каждый раздел Главы 3 диссертационной работы представляет собой логически завершенный этап исследования.

Выводы обобщают основные результаты, полученные в работе. Они содержательны, имеют как научную, так и практическую значимость. Приведенные результаты и выводы диссертации свидетельствуют о достижении поставленной цели и решении сформулированных задач исследования.

Диссертационная работа изложена хорошим научным языком, аккуратно оформлена, отвечает предъявляемым требованиям по качеству оформления. Представленный в диссертации материал логично структурирован, оформлен в полном соответствии с требованиями, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертационной работы не вызывает сомнений, так как исследования проведены с применением комплекса современной техники научного

эксперимента. Результаты работы прошли строгое рецензирование и были опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию: по результатам работы опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, они также были представлены на 17 международных и российских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Рассмотренная диссертационная работа содержит ряд ключевых научных и практических достижений, а именно:

1. Разработана стратегия синтеза донорно-акцепторных (Д-А) мономеров на основе трифениламина, окислительной полимеризацией которых получены полимеры Д-А строения. Этот подход является альтернативой классическим методам кросс-сочетания (например, реакциям поликонденсации Сузуки и Стилле). Использование метода окислительной полимеризации позволило преодолеть принципиальные ограничения традиционных методов синтеза, связанные с несовместимостью электроноакцепторных фрагментов с различными компонентами реакционной системы, а также отказаться от дорогостоящих палладиевых катализаторов в пользу доступного окислителя хлорида железа (III).

2. Установлен комплекс фундаментальных взаимосвязей «структура–свойство» полученных полимеров. Систематически исследовано влияние типа электроноакцепторной группы, наличия сопряженного π -спейсера и характера заместителей при электроноакцепторной группе на ключевые свойства полимеров: оптические, электрохимические, термические и растворимость. Например, было показано, что замена относительно слабых карбонильных на более сильные цианозфирные и дициановинильные электроноакцепторные группы и введение тиофенового π -спейсера приводит к снижению энергии НСМО и батохромному сдвигу спектра поглощения света полимеров, тогда как использование фторированных фенильных звеньев непосредственно в ТФА фрагменте заметно понижает энергию ВЗМО уровней подобных

полимеров и приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения света. Использование цианоэфирных ЭА фрагментов и длинных алкильных заместителей при ЭА фрагментах снижает термическую и термоокислительную стабильность, а введение метильного и фенильного заместителя при ЭА группе приводит к заметному увеличению температур деградации и стеклования. Длинные алкильные и *n*-фторфенильные заместители при ЭА группе также способствуют лучшей растворимости целевых соединений, тогда как полимеры с коротким метильным и фенильным заместителями, а также полимер, содержащий цианоуксусную ЭА группу, показали обратный эффект. Выявленные взаимосвязи могут быть использованы для прогнозирования свойств подобных материалов или создания полимеров с заранее заданными свойствами, что является существенным вкладом в развитие данного направления высокомолекулярных соединений.

3. Практическая значимость работы подтверждается рядом достигнутых результатов при апробации некоторых синтезированных полимеров Д-А строения в различных устройствах. Полученные полимеры показали достойные результаты при использовании их в качестве дырочно-транспортных материалов и интерфейсных слоев в перовскитных солнечных элементах различной архитектуры. Разработан оригинальный подход к созданию интерфейсных слоев перовскитных солнечных батарей с *p-i-n* архитектурой при использовании смеси Д-А полимера с молекулой схожего химического строения, содержащей якорную группу, что позволило изготовить перовскитные солнечные модули таким технологичным методом, как слот-матричная печать, при этом удалось достичь повышения КПД устройств с 13.98% до 15.83% и более чем трехкратного увеличения стабильности перовскитных солнечных батарей. Использование смеси дырочно-транспортных материалов на основе фторсодержащих Д-А полимеров и коммерческого РТА способствовало повышению КПД устройств *n-i-p* архитектуры до 19.9% и увеличению срока их службы в шесть раз. Кроме

того, показана перспективность использования одного из синтезированных фторсодержащих полимеров в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов с повышенным рабочим напряжением.

Автором проделана обширная синтетическая и аналитическая работа, потребовавшая хорошей теоретической подготовки, знаний методологии синтеза органических соединений и современных физико-химических методов анализа.

По диссертационной работе имеются **замечания**, вопросы, в частности:

1. В Экспериментальной части автор не указала, какое значение температуры приравнялось к температуре стеклования образца – температура перегиба ступени при расстекловывании образца или среднее значение температурного интервала расстекловывания. Наблюдается ли корреляция между температурой стеклования полимера и скачком теплоемкости полученных автором жесткоцепных полимеров?

2. На стр. 128 диссертационной работы автор связывает низкий выход полимера P14 с тщательной очисткой и многократным фракционированием полимера. Возникает вопрос, отличалась ли методика очистки и фракционирования этого полимера от методик, примененных для других полимеров, и чем была вызвана особая «тщательность».

3. Большинство из полученных автором полимеров в ходе термогравиметрического анализа в инертной среде образуют кокс, содержание которого достигает 60-80%. При проведении этих же исследований на воздухе содержание кокса минимально. Какие высокотемпературные процессы, проходящие в полимерах, могут способствовать коксообразованию?

4. В разделе 3.3.1 представлены результаты тестирования некоторых из полученных полимеров в качестве дырочно-транспортных слоев. При обсуждении результатов автором не указан состав смеси SAM:P11 (стр. 153).

Указанные замечания ни в коей мере не уменьшают значимости работы и не снижают положительную оценку диссертации в целом.

Диссертационная работа Чуйко Ирины Александровны «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой представлены новые подходы к синтезу донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина посредством окислительной полимеризации. Предложенный и реализованный автором метод позволил отказаться от применения дорогостоящих палладиевых катализаторов, традиционно используемых в реакциях кросс-сочетания для получения подобных полимеров, а также преодолеть ограничения, связанные с несовместимостью электроноакцепторных фрагментов мономеров с компонентами реакционной системы. В работе установлен комплекс фундаментальных взаимосвязей «структура – свойство» для синтезированных полимеров. Эти результаты могут быть использованы для прогнозирования характеристик аналогичных материалов и для целенаправленного создания полимеров с заранее заданными свойствами. Данные положения представляют собой существенный вклад в развитие направления высокомолекулярных соединений для органической и гибридной оптоэлектроники, а также для разработки новых эффективных органических полупроводниковых материалов. Кроме того, автором показана возможность практического применения синтезированных полимеров в качестве транспортных и интерфейсных слоёв в перовскитных солнечных элементах различной архитектуры, а также в качестве катодного слоя в литий-ионных аккумуляторах.

Доклад Чуйко Ирины Александровны «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» заслушан и обсужден на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории макромолекулярной химии, лаборатории гетероцепных полимеров, лаборатории кремнийорганических

соединений, лаборатории полимерных материалов, лаборатории физики полимеров, лаборатории синтеза гетероциклических полимеров ИНЭОС РАН, протокол № 11 от 15.10.2025 г.

По своей актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» полностью отвечает требованиям пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Чуйко Ирина Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Отзыв подготовила заведующая лабораторией макромолекулярной химии (ЛМХ) №301 ФГБУН ИНЭОС РАН, д.х.н. (шифр специальности 02.00.06), доц. Шифрина Зинаида Борисовна.

 / Шифрина Зинаида Борисовна

Тел. (499) 135-92-02

21.11.2025г

e-mail: z_shifrina@yahoo.com, shifrina@ineos.ac.ru

Подпись д.х.н. Шифриной Зинаиды Борисовны заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.

Гулакова Е.Н.

21.11.2025г

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Юридический и фактический адрес организации: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.

Тел. (499) 135-92-02; Факс: (499) 135-50-85; (499) 135-92-02

e-mail: larina@ineos.ac.ru