

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.116.01 (Д 002.085.01) НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «11» декабря 2025 г. № 15

О присуждении Чуйко Ирине Александровне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации» по специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» принята к защите 10 октября 2025 года, протокол № 13, диссертационным советом 24.1.116.01 (Д 002.085.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН); 117393 г., Москва, ул. Профсоюзная, 70, (приказ Минобрнауки №75/нк от 15 февраля 2013 года).

Соискатель Чуйко Ирина Александровна, 1997 года рождения, в 2021 г. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва с квалификацией «магистр». С 2021 г. по 2025 г. проходила обучение в аспирантуре ИСПМ РАН. Кандидатский минимум был сдан в 2022-2024 годах. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории полимерных солнечных батарей Отдела органической электроники ИСПМ РАН.

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории полимерных солнечных батарей Отдела органической электроники ИСПМ РАН Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), была рекомендована к защите на заседании Ученого совета ИСПМ РАН 3 июля 2025 года, протокол № 9.

Научный руководитель – **Лупоносов Юрий Николаевич**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий Лабораторией полимерных солнечных батарей Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (ИСПИМ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты:

Межуев Ярослав Олегович

доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой биоматериалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

Князева Екатерина Александровна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории полисераазотистых гетероциклов №31 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), г. Москва.

Официальные оппоненты дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация:

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), в своем положительном отзыве, составленном д.х.н., заведующей лабораторией макромолекулярной химии (ЛМХ) №301, Шифриной Зинаидой Борисовной, и утвержденном директором ИНЭОС РАН, член.-корр. РАН Трифоновым Александром Анатольевичем, отмечает актуальность диссертационной работы Чуйко Ирины Александровны, 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. Актуальная тема работы 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.

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 цианоэфирные 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 деструкции 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 существенный 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 *p-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.

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.

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 Р14 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 завершенной 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.

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).

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва.

1. Отзыв д.х.н., заведующего лабораторией органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), Казанцева Максима Сергеевича, положительный. Содержит следующие замечания и вопросы:

- 1) На стр. 21 автореферата приведены данные о дырочной подвижности всех полученных полимеров. Есть ли данные об электронной подвижности?
 - 2) В качестве демонстрации практического применения полученных полимерных материалов автором были выбраны несколько полимеров и использованы в качестве ДТМ в перовскитных солнечных элементах (Стр. 22). Из текста автореферата не совсем ясно, на чем основан выбор полимеров для тестирования.
2. Отзыв д.х.н., научного руководителя филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений, Якиманского Александра Вадимовича, положительный. Содержит следующие вопросы и

замечания:

- 1) В автореферате подробно описаны успешные применения некоторых полимеров (P10, P11, P12-P14 и P16). Были ли проведены испытания других синтезированных полимеров в устройствах, и если да, то какие результаты были получены?
- 2) Проводился ли сравнительный анализ свойств полимеров с одинаковой структурой, но имеющих разную молекулярную массу?
- 3) В работе был получен сополимер P6, имеющий в своей структуре якорную цианоуксусную группу. Стоило бы апробировать этот сополимер, сохраняющий достаточно высокую растворимость в качестве дырочно-транспортного слоя в полимерных солнечных батареях, поскольку использование смеси полимера с низкомолекулярным соединением, играющим роль якорной группы, всегда имеет ряд недостатков, связанных с долговременной стабильностью таких смесей.

3. Отзыв к.х.н., старшего научного сотрудника образовательно-научного кластера «Институт медицины и науки о жизни» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», Костюченко Анастасии Сергеевны, положительный, содержит следующие вопросы:

- 1) В автореферате указано, что подбор растворителя и окислителя осуществлялся путем проведения реакций окислительной полимеризации модельного соединения. Какие варианты растворителей и окислителей были использованы?
- 2) Какие методы очистки полимеров от остатков окислителя и низкомолекулярных продуктов были использованы?

Соискатель Чуйко Ирина Александровна по теме диссертации имеет 5 публикаций в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Материалы работы также были представлены в виде 17 докладов (устных и стендовых) на всероссийских и международных конференциях.

Работы по теме диссертации:

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. Peregudova, 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. Peregudova, 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. – Vol. 315. – P. 117968. Q1

Выбор официального оппонента Межуева О.Я. обосновывается компетентностью и наличием у него научных публикаций в области синтеза и

исследования полиариламинов и сопряженных полимеров, в том числе синтеза методом окислительной полимеризации. **Выбор официального оппонента Князевой Е.А.** обосновывается компетентностью и наличием у нее научных публикаций в области синтеза и исследования свойств органических соединений донорно-акцепторного строения, в том числе на основе ариламинов, для применения в органических оптоэлектронных устройствах. **Выбор ведущей организации** обосновывается компетентностью и опытом сотрудников организации и наличием у них многочисленных публикаций в области синтеза и исследования свойств сопряженных полимеров, в том числе для применения в перовскитных солнечных батареях.

Диссертационная работа Чуйко Ирины Александровны посвящена синтезу донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации, исследованию строения и свойств полученных полимеров и оценке возможности применения полученных материалов в качестве функциональных материалов в устройствах гибридной электроники. Главным результатом работы являются синтезированные автором новые мономеры на основе трифениламина, окислительной полимеризацией с FeCl_3 которых были получены серии модельных донорно-акцепторных (Д-А) гомополимеров различного химического строения – перспективные дырочно-транспортные и интерфейсные материалы для устройств органической и гибридной электроники. Методом проведения полимераналогичной реакции был получен сополимер на основе ТФА, содержащий в своем составе «якорный» фрагмент цианокарбоновой кислоты, способный взаимодействовать с контактирующими слоями оксидов металлов. Выявлены закономерности в изменении характеристик синтезированных полимеров в зависимости от типа электронакцепторной (ЭА) группы, наличия π -спейсера, обеспечивающего сопряжение, и заместителя при ЭА группе, получены знания для прогнозирования и настройки свойств подобных материалов. Проведена оценка возможности применения отдельных Д-А полимеров в качестве дырочно-транспортного слоя в перовскитных солнечных батареях. Автором установлено,

что использование некоторых синтезированных в работе полимеров с дициановинильной ЭА группой и тиофеновым π -спейсером способствует улучшению ключевых выходных параметров устройств и повышению долговременности их работы по сравнению с референсными образцами перовскитных солнечных батарей p-i-n архитектуры с оксидом никеля в качестве ДТС. Синтезированы также полимеры на основе ТФА со фторсодержащими фрагментами. Показано, что смеси этих полимеров с коммерчески доступным поли(триариламин)ом (РТА) при использовании в качестве дырочно-транспортного слоя обеспечивает достижение высоких значений КПД и стабильности перовскитных солнечных батарей с n-i-p архитектурой. Впервые предложено использовать смесь, состоящую из Д-А полимера и низкомолекулярного соединения-производного ТФА с «якорной» группой для успешного получения методом слот-матричной печати бездефектных функциональных слоев перовскитных солнечных модулей, имеющих p-i-n архитектуру. Продемонстрирована возможность использования синтезированного фторсодержащего полимера (образца Р16) с высоким потенциалом окисления в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторных батарей высокого напряжения.

Актуальность работы

Разработка новых типов органических полупроводниковых материалов имеет большое значение для развития органической и гибридной оптоэлектроники. Трифениламин-содержащие соединения признаны перспективными в качестве функциональных слоев для создания нового поколения оптоэлектронных устройств: перовскитных солнечных батарей (ПСБ), органических светодиодов, металл-ионных аккумуляторных батарей, электрохромных устройств. Полимерные ТФА-содержащие материалы имеют аморфную структуру, обладают хорошей растворимостью и пленкообразующей способностью, что позволяет наносить пленки полупроводниковых соединений современными растворными методами. Высокая термическая и термоокислительная стабильность таких материалов позволяет использовать их в экстремальных условиях, а кроме того, изготавливать и проводить

постобработку устройств с использованием высокотемпературных методов, исключая деградацию полупроводникового материала и самого устройства. Трифениламин можно модифицировать химически, что открывает широкие возможности по созданию соединений различного строения с комплексом физико-химических свойств для различных применений. Так, одним из перспективных направлений развития молекулярного дизайна органических полупроводников является создание соединений донорно-акцепторного (Д-А) строения, поскольку использование различных сочетаний электронодонорных (ЭД) и электроноакцепторных групп позволяет тонко настраивать оптоэлектронные свойства получаемых материалов.

Цель диссертационной работы Чуйко И.А. заключается в синтезе новых сопряженных гомополимеров на основе трифениламина с электроноакцепторными группами методом окислительной полимеризации, установлении взаимосвязи между их химическим строением и физико-химическими свойствами, а также в оценке перспективности использования полученных соединений в гибридной электронике.

Научная новизна полученных результатов. Разработана схема синтеза, с использованием которой были получены новые мономеры и модельные Д-А полимеры на основе ТФА различного строения, отличающиеся типом боковых электроноакцепторных групп, заместителей при них и наличием сопряженного π -спейсера. Установлены особенности влияния химической структуры полученных полимеров на их физико-химические свойства. Продemonстрировано успешное использование некоторых полимеров в качестве новых дырочно-транспортных слоев (ДТС) в перовскитных солнечных батареях разной архитектуры и в качестве нового катодного материала в литий-ионных аккумуляторных батареях. Впервые продемонстрирован способ изготовления перовскитных солнечных модулей р-і-п архитектуры методом слот-матричной печати на интерфейсных слоях, состоящих из смеси низкомолекулярного соединения с якорной группой и Д-А полимера близкого химического строения. Показано, что использование оригинального подхода к созданию дырочно-транспортных материалов (ДТМ) 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 полимера РТА позволяет повышать КПД и долговременность работы устройств $n-i-p$ архитектуры, по сравнению с выходными параметрами устройства сравнения с ДТС на основе РТА.

Теоретическая и 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, сопряженного π -спейсера и фрагментов, повышающих растворимость в органических растворителях. Установлено, что тип электроноакцепторной группы эффективно влияет на энергию уровней НСМО и ВЗМО, ширину запрещённой зоны и спектр поглощения полученных полимеров, а также на их температуры стеклования и начала термической и термоокислительной 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 (т.е. близкие к энергии уровней ВЗМО контактирующих с ДТС материалов) для транспорта дырок и приемлемые для аморфных материалов значения дырочной подвижности, эффективное поглощение света в УФ и видимой области спектра по сравнению с известными полимерными аналогами, высокие значения растворимости и температуры деструкции и стеклования.

Продемонстрировано успешное использование отдельных полимеров в качестве ДТС/интерфейсных слоев перовскитных солнечных батарей. В частности, в работе был предложен оригинальный способ оптимизации свойств ДТС смешением Д–А полимера с соединениями схожего химического строения, имеющими якорную группу, обеспечивающий формирование бездефектных пленок и уменьшению дефектов на ней при слот-матричной

печати перовскитных модулей, что способствует увеличению КПД перовскитных солнечных модулей с 13.98% до 15.83% и более чем трехкратному увеличению, по сравнению с аналогами, длительности работы при повышенной температуре (65 °C) (вплоть до 1630 часов (LT_{80})). Использование в качестве дырочно-транспортного материала 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% и долговременность работы (LT_{40}) при повышенной температуре (50 °C) с 50 до 300 часов. Возможность успешного использования подобных полимеров в металл-ионных аккумуляторных батареях в качестве катодного материала продемонстрирована на одном из полимеров с высоким потенциалом окисления. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования подобных полимеров для создания литий-ионных аккумуляторных батарей с повышенным рабочим напряжением.

Диссертация Чуйко И.А. соответствует пунктам 2 и 9 паспорта научной специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» и отрасли науки – химические. Результаты работы были опубликованы в виде 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы работы также были представлены в виде 17 докладов (устных и стендовых) на всероссийских и международных конференциях.

В публикациях и докладах диссертанта подробно изложены основные положения и содержание проведенных теоретических и экспериментальных исследований.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

1. Скажите, пожалуйста, высокая термостабильность, термостойкость Р7, вашего полимера, может быть как-то объяснена? Возникает подозрение, что нитрильные группы здесь могут дополнительно давать сопряжение. Такая система известная, она циклизуется? В чем причина, на Ваш взгляд, высокой термостойкости полимера Р7?

2. Физика увеличения КПД вашего «бутерброда», казалось бы, там все на своих местах, перовскит. Вы даете туда еще лишнюю вставку и в результате весь этот «бутерброд» начинает работать более эффективно. Что за чудо? Там, где было много-много слоев, где 18% КПД. Вроде, так сказать, она и без этого работает, а Вы добавляете туда инородные для этой системы вещи и получается хороший выигрыш. То есть Вы рихтуете старую структуру? Если удалить эту пластинку опять, получится интерфейс не очень оптимальный, да? А когда Вы вставляете свой сюда полимер, то он оптимизируется и получается вот этот выигрыш? Правильно, да?
3. Вопрос насчет ТГА. Кокс остается какой-нибудь? Сколько? А если на кислороде? 40% остается? Тогда, то предложение, которое Александр Никифорович сказал, так оно и есть, у Вас все замыкается, образуется что-то черное.
4. Скажите, что такое температура стеклования? К чему это относится? К какой подвижности? Температура стеклования – это появление дополнительной степени свободы сегментальной подвижности. Что-то должно начать двигаться, что даст возможность перемещаться большим сегментам. Это называется стеклованием. Вы из твердого переходите в высокоэластичное и вязко-текучее состояние. У вас что такое стеклование? Что происходит с механическими свойствами вашей пластины при достижении температур? Так что такое температура стеклования? Чему она соответствует? Какой молекулярной подвижности, которая замораживается?
5. ДМА, Динамический Механический Анализ, и ТМА что-нибудь показывают? Изменения, релаксационный переход виден или нет? Или у Вас стеклование только на ДСК видно? Какой скачок теплоемкости?
6. Скачок теплоемкости довольно-таки большой, если бы был переход к бетта или дельта, то было бы меньше. Потому что это важный вопрос, связанный с тем, что не понятно, что Вы льете, когда пленку помещаете в вашу батарею, и, собственно, с чем Вы работаете. И следующий вопрос.

- Вы всегда рисуете в полимере только один мономер, а что со следующим мономером? Как он присоединяется, вверх/вниз, цис-/транс-, какое присоединение? Какая плотность микроскопическая у вашего полимера?
7. Скажите, была такая эра в науке полимеров, так называемые полисопряженные полимеры, классический пример – полифенилены, полиацетилен. Чем Вы объясните, что Вы берете такой полимер, такой мономер, который заведомо не будет полисопряженным, здесь сопряжение очень слабое. Чем это вызвано? Я про идеологию. Дело все в том, что, когда синтезируют полисопряженные полимеры, например, полифенилен. Представляете себе, да? Или, например, полиацетилен. Там все стремятся, чтобы как можно компланарнее были π -облака. У Вас заведомо компланарности не будет. Такой мономер Вы выбрали. Чем Вы это объясните? Вы не к сопряжению стремитесь, да? Не к сопряжению по цепи? Был такой полимер, он и есть, он применяется даже – полиацетилен. Он в виде комплексов применяется очень широко, сразу все запрещенные зоны садятся вниз, т.д. и т.п. У меня вопрос, почему Вы берете максимально разветвленную структуру? Чем это объяснить? У полиацетилена структура максимально компланарная. Приведите обоснование выбора объекта исследования. Какая идеология была при построении всей этой системы? На чем она базируется?
8. Скажите, пожалуйста, там был такой момент, когда Вы сказали, что для слот-матричной печати необходимо было поднять вязкость и Вы таким образом сделали даже акцент на том, что Вы остроумно ее подняли, смешав с другим полимером. Почему не увеличить просто молекулярную массу, потому что там, вообще говоря, вязкость в третьей степени зависит, можно было немножко поднять. И каким образом, взяв такой полимер, как он испортил или не испортил ваши фотофизические свойства? Почему он не испортил, вернее так? А почему вязкость он поднял, непонятно?
9. Вы сказали, что при увеличении концентрации происходит ухудшение растворимости. Это связано с чем? Вопрос, собственно, к тому, у вас есть электронодонорная и акцепторная составляющая, т.е. сами эти

соединения вроде бы должны образовывать какие-то комплексы друг с другом просто, видимо. Вы это имеете ввиду, что происходит агрегация, когда увеличиваете концентрацию полимера. Я про агрегацию говорю. Почему они ухудшают растворимость? За счет агрегации, видимо. И еще такой вопрос. У Вас очень интересные вот эти соединения все. Они должны сольватохромные свойства проявлять, по-видимому. Я вроде бы задавал уже этот вопрос. Что в других растворителях? Есть возможность сдвига какого-нибудь? В полярных растворителях они просто не растворяются?

Соискатель Чуйко И.А. согласилась с высказанными замечаниями, ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Да, там возможны процессы циклизации, потому что есть дициановинильная группа, плюс еще у него короткий метильный заместитель, с него, вероятнее всего, начинается деструкция, но он вносит меньший вклад по массе.
2. В данном случае использованные донорно-акцепторные, у которых более подходящие уровни ВЗМО, которые согласуются с перовскитом, благодаря чему барьер между уровнями небольшой и происходит более эффективный перенос заряда. Да.
3. Да, кокс остается, в аргоне, когда снимают, кокса порядка 60-80% остается, если в инертной атмосфере. На кислороде гораздо меньше, около 40%. Вполне возможно, что все замыкается, образуется что-то черное.
4. Именно что стеклуется? Они полностью твердеют, поскольку это полностью аморфные практически соединения, то там вся молекула полностью затвердевает, т.е. ни какими-то участками, а именно вся аморфная структура. Про температуру стеклования так глубоко на этот вопрос не могу ответить.
5. Мы исследовали температуру стеклования только на ДСК, и да, там виден переход. Скачок небольшой, меньше 1 Дж/гК.

6. Цис-/транс- тут не могут быть образованы, поскольку нет двойной связи, по которой обычно образуются цис-/транс- формы. Скорее всего, это хаотичное какое-то присоединение, нет определенной линейной структуры. Повернуты они могут быть по-разному, возможно и циклы образуются в какой-то момент, либо они линейными могут быть. Точно нельзя сказать, но скорее всего присоединение хаотичное, а цис-/транс- форм тут скорее всего не будет. Про микроскопическую плотность полимера не могу сказать, не измеряли.
7. Там сопряжение между бифенилами, которые присоединяются друг с другом, и сопряжение есть между не поделённой парой электронов на азоте и двойной связью. Мы стремимся к получению таких материалов, которые бы работали, например, как дырочно-транспортные материалы. Сам трифениламин проводит дырки, а когда мы вводим акцепторы, мы настраиваем свойства таких материалов. Собственно, наша цель получить полупроводниковые соединения, которые работают в оптоэлектронных устройствах. Для наших применений важно еще, чтобы соединения хорошо растворялись, чтобы использовать растворные методы в процессе их нанесения. Сам полиацетилен, он нерастворим, у него очень плохая обработка, а для наших применений нужны хорошо растворимые соединения. Сам трифениламин хорошо растворяется и его производные тоже имеют хорошую растворимость. В оптоэлектронных устройствах применяются соединения на основе трифениламина в том числе. Это дешевый реагент, он легко модифицируется, синтез разный, можно получить множество разных молекул, собственно, этим мы и обосновали выбор для наших применений именно трифениламина.
8. Если говорить об увеличении молекулярной массы таких SAM, то это практически всегда приводит к ухудшению их растворимости. Полимеры с якорной группой плохо растворяются, что плохо при нанесении пленок, мы не можем их растворить и, соответственно,

нанести растворными методами. Почему мы взяли именно этот полимер. Он имеет схожую структуру с ранее исследованным SAM, т.е. они будут хорошо смешиваться, плюс мы еще ранее протестировали конкретно наши полимеры в солнечных батареях, и они показали достойные показатели по устройствам, соответственно, схожесть в строении плюс достойные КПД по устройства были тем фактором, почему мы использовали именно этот полимер в смеси с SAM. Вязкость у полимеров больше. Я измеряла вязкость, надо сказать. Для разбавленных растворов, которые мы используем, 1 дл/г, для нанесения пленок в данном случае, вязкость не очень большая. У них разница при измерении с SAM примерно 5-10% для разбавленных растворов. Но в целом, сами полимеры все равно имеют большую вязкость и у них лучшие пленкообразующие свойства, чем у SAM. SAM – это молекулы, которые имеют якорную группу, которые способны образовывать химические связи с контактирующими материалами.

9. Нет, я говорила, что ухудшается растворимость полимеров с якорными группами. Я получала полимер полимераналогичной реакцией с якорной группой. У него значительно ухудшилась растворимость. Поскольку сами полимеры в основном растворяются только в хлороформе и в ТГФ, цели измерить сольватохромизм у нас не было. Да, например, P1 и P3 они растворяются только в хлороформе, а в ТГФ полярном не растворяются. Для каких-то отдельных полимеров я для себя измеряла в разных растворителях отдельных конкретных полимеров и в хлороформе, и в ТГФ. Спектр поглощения смещается буквально на 10 нм. Да, сольватохромизм есть.

Исследование Чуйко И.А. выполнено на высоком научном уровне. Результаты диссертационной работы вносят вклад в развитие науки и технологии в области синтеза и исследования свойств донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина.

Диссертационный совет считает, что диссертация Чуйко И.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013г. в актуальной редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. На заседании диссертационного совета, прошедшем 11 декабря 2025 г., принято решение: за синтез донорно-акцепторных полимеров на основе трифениламина методом окислительной полимеризации, присудить Чуйко Ирине Александровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 12 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 12, против - нет, воздержавшихся - нет.

Председатель
диссертационного совета
24.1.116.01 (Д 002.085.01),
Д.х.н., чл.-корр. РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

11.12.2025 г.



Озерин Александр Никифорович

Борщев Олег Валентинович