

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Якиманского Антона Александровича на тему «Сополимеры флуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена для оптоэлектронных и хемосенсорных устройств», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 Высокомолекулярные соединения.

На протяжении многих лет значительная часть исследований в области высокомолекулярных соединений посвящена синтезу полимеров с заранее заданными свойствами. Бурное развитие органической электроники потребовало разработку новых функциональных полимерных материалов. Поли- и сополифлуорены – одни из наиболее интересных и ярких представителей π -сопряженных полимерных систем, которые успешно применяются в различных устройствах органической электроники. Введение в состав сополимеров фрагментов, содержащих электроноакцепторные группы, приводит к формированию донорно-акцепторной структуры, что может влиять на интенсивность и цветность люминесценции, а также увеличивать подвижность электронов в слое материала.

Целью кандидатской диссертации Якиманского А.А. является разработка метода синтеза и синтез сополимеров флуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена, изучение их молекулярно-массовых, физико-химических, фото- и электрофизических характеристик и определение областей их возможного применения в различных оптоэлектронных и хемосенсорных устройствах. **Актуальность** выбранной темы не вызывает сомнений, поскольку работа направлена на решение важной научно-практической задачи – разработку новых высокоэффективных светоизлучающих полимерных материалов для органических светоизлучающих диодов, а также хемосенсорных материалов для диагностики туберкулеза.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, включающую: введение, литературный обзор, описание методик синтеза и исследований,

раздел результатов с их интерпретацией, заключение, библиографический список, а также перечень сокращений и условных обозначений. Исследование отличается четкой логикой изложения и содержит – 193 страницы текста, 102 иллюстрацию, 30 таблиц и обширный библиографический список, включающий 202 источников отечественной и зарубежной научной литературы.

Литературный обзор охватывает значительный массив современных научных публикаций, посвященных ключевым аспектам исследования: синтезу и практическому применению поли- и сополифлуоренов. Отдельно рассмотрены полимеры на основе флуорена в роли материалов органических светоизлучающих диодов и хемосенсорных устройств.

Экспериментальная часть содержит исчерпывающие сведения о свойствах исходных веществ, детально описывает методики синтеза и применяемые аналитические методы. Представленные экспериментальные данные обладают необходимой степенью детализации для успешного воспроизведения.

Глава «Результаты и обсуждение». В данной главе представлена интерпретация экспериментальных данных, полученных в ходе исследования. Вначале описывается новый метод проведения поликонденсации по Сузуки в присутствии кислорода воздуха с использованием в качестве катализатора диаминокарбенового комплекса палладия (II), позволяющий проводить реакцию как в смеси растворителей этанол-вода, так и в двухфазной системе толуол-вода. Показано, что этот подход можно использовать для синтеза сополимеров, содержащих электроноакцепторную циано-группу и электронодонорный карбазольный фрагмент. Поликонденсация по Сузуки с использованием 1 мол.% диаминокарбенового комплекса палладия (II) на воздухе приводит к получению сополимеров с меньшими молекулярными массами, чем поликонденсация, катализируемая 1 мол.% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в инертной атмосфере. В ходе оптимизации условий синтеза на воздухе варьировалось количество катализатора и трифенилфосфина. Была получена серия полимеров, некоторые из которых обладали большей молекулярной массой. На

основе полученных материалов были изготовлены органические светоизлучающие диоды. При практически идентичной цветности люминесценции максимальная яркость была значительно выше для устройств на основе полимеров, полученных с использованием нового катализатора.

Во второй части главы «Результаты и обсуждение» представлены синтез и исследование свойств новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена. Было синтезировано 18 новых сополимеров, используя различные условия реакции Сузуки: классические и с новым катализатором на воздухе. Определены молекулярно-массовые характеристики и фотофизические свойства полученных полимеров. Показано, что максимум полосы фотолюминесценции постепенно сдвигается в длинноволновую область с увеличением содержания дициано-содержащего фрагмента. Синтезированные сополимеры использовались при изготовлении органических светоизлучающих диодов и фотодетекторов. Комбинируя различные составы сополимеров удалось получить материалы, обладающие белой люминесценцией.

В разделе 3.3 представлены результаты модифицирования сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена клозо-декаборатным кластером. Для серий образцов были изучены спектры поглощения и фотолюминесценции пленок. Общий вид спектров поглощения для модифицированных образцов слабо отличается от спектров немодифицированных сополимеров. Положение полос в спектрах флуоресценции практически не меняется, однако, как правило, интенсивности флуореновых полос увеличиваются относительно полосы дикарбонитрильного звена. При этом сравнение абсолютного квантового выхода фотолюминесценции пленок образцов до и после модифицирования клозо-декаборатным анионом показало его рост для всех изученных образцов.

В заключительной части главы «Результаты и обсуждение» приведены данные по синтезу сополифлуоренов с цефалоспориновым фрагментом и изучению возможности их применения в роли хемосенсорного материала. В результате работы были синтезированы сополимеры, содержащие концевые

группы с цефалоспориновым фрагментом или тиофенольными группами. Продемонстрирована принципиальная возможность использования дицианостильбен-содержащих сополифлуоренов с концевым цефалоспориновым фрагментом в качестве хемосенсора на β -лактамазу, выделяемую микобактериями у больных туберкулезом.

Проведённые исследования демонстрируют значительный объём комплексной работы, в которой чётко прослеживается единство теоретических и прикладных аспектов. Полученные результаты обладают существенной научной ценностью, выражающейся в установлении фундаментальных закономерностей «структура-свойство» для сополифлуоренов, и одновременно открывают перспективы для практического применения разработанных материалов. Особую значимость работе придаёт последовательно реализованный междисциплинарный подход, интегрирующий достижения химии полимеров, создания устройств органической электроники и современных методов исследования материалов. Такой комплексный характер исследования не только обеспечивает достоверность полученных данных, но и создаёт основу для дальнейшего развития данного научного направления.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей. Результаты работы также представлены в тезисах докладов 18 конференций.

При этом, на мой взгляд, работа вызывает некоторые вопросы:

- в работе повсеместно 2,1,3-бензотиадиазол называется зеленым эмиттером. Хотя данный фрагмент не обладает люминесцентными свойствами и тем более в зеленой области спектра. На рис. 1.14 указано, что бис-тиенилбензотиадиазол является красным флуорофором. Но это не так, максимум люминесценции данной молекулы в растворе ТГФ находится в районе 585 нм., что соответствует желтому свету. Красное свечение появляется при присоединении к данному флуорофору других ароматических фрагментов.

- в данных таблицы 3.2 указано, что эксперимент по синтезу полимера с 1 мол.% катализатора проводили 3 раза. Почему синтез с 0,2 мол.% катализатора провели только один раз?

- в данных таблицы 3.6 указано, что максимум поглощения для полимера P1-1 352 нм, а в тексте под таблицей 375 нм. В той же таблице указано три максимума фотолюминесценции для полимера P1. А в тексте написано «В случае P1 в спектре имеются четыре выраженных максимума при 416, 440, 470 и 505 нм». Так, где же правильные данные?

- на стр. 91 указан абсолютный квантовый выход фотолюминесценции без ошибки измерения.

- на стр. 96 сказано, что «С помощью классического метода поликонденсации по Сузуки с применением катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ было синтезировано, в общей сложности, 12 СПФ в 4-х сериях (рисунки 3.12 и 3.13)». Но на рисунках указано только 11 сополимеров. Какого сополимера не хватает?

- чем обусловлен выбор пара-этоксибромбензола в качестве заместителя концевых групп?

- почему на рисунках 3.14 и 3.38 добавляется пара-диборорганическое производное в качестве EG-B? А в предыдущих синтезах использовалось моноборорганическое производное.

- пробовали ли проводить синтез полимеров с ациклического диаминокарбенового комплекса палладия (II) без активации микроволновым излучением, а с классическим нагревом?

- на рисунке 3.18 на спектре люминесценции 3FFCN2.5 отсутствует полоса при 645 нм. Не является ли это свидетельством того, что получен гомополифлуорен, а не сополимер?

- в диссертации не приводится схема синтеза сополимеров, изображенных на рис. 3.52.

Указанные замечания касаются отдельных аспектов и не снижают научной и практической ценности диссертации, а также не опровергают сделанные выводы.

Считаю, что диссертация Якиманского Антона Александровича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Якиманский Антон Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Доктор химических наук (1.4.7 Высокомолекулярные соединения)

Борщев Олег Валентинович

117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН). Лаборатория функциональных материалов для органической электроники и фотоники.

Тел.: 8 (495) 332 -58-79; e-mail: borshchev@ispm.ru

Подпись Борщева Олега Валентиновича заверяю

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

Гетманова Елена Васильевна

14.05.2026г

