

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Санкт-Петербургского
государственного
технологического института
(технического университета)

д.т.н., доцент

Шевчик А.П. Шевчик

07 мая 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» о диссертационной работе 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

Флуорен-содержащие полимерные материалы разрабатываются и находят применение в сфере создания полимерных светоизлучающих слоев для оптоэлектронных устройств, в том числе полимерных органических светоизлучающих диодов. Сополифлуорены обладают фото-, электрофизическими и хемосенсорными свойствами, позволяющими использовать их и во многих других сферах. Такие материалы используются для селективного определения ионов тяжелых металлов, сложных биологических объектов, нитросодержащих взрывчатых соединений и др. Возможность синтеза широкого набора сополимеров, отличающихся как строением основной цепи, так и боковыми и концевыми фрагментами, в сочетании с высокой эффективностью люминесценции флуорен-содержащих сопряженных систем определяет расширение исследований в этой области в ближайшем будущем. Значительный интерес представляет создание на основе сополифлуоренов материалов и устройств с хемосенсорными свойствами для использования в качестве диагностических средств, в частности для выявления заболеваний туберкулезом. Поиск новых сомономеров, вводимых в полифлуореновую цепь, выявление закономерностей изменения свойств получаемого материала в зависимости от химической природы сомономера и получение новых сополимеров флуорена, способных выступать в роли высокоэффективных материалов для органических светоизлучающих диодов и хемосенсорных систем, является актуальной задачей.

Универсальным методом синтеза сополифлуоренов, позволяющим вводить в состав полимера сомомеры различной природы, является поликонденсация по Сузуки. Как правило, в качестве катализаторов этой реакции используют фосфиновые комплексы палладия, обладающие высокой каталитической активностью, но чувствительные к наличию кислорода, поэтому синтез ведут исключительно в инертной атмосфере. В литературе имеются сведения о проведении поликонденсации по Сузуки с использованием в качестве катализатора соединений палладия(II), устойчивых к воздействию кислорода, например, ацетата палладия, но такие катализаторы уступают по своей каталитической активности фосфиновым комплексам палладия.

Всё вышеизложенное обуславливает **необходимость и актуальность** поиска высокоэффективных катализаторов поликонденсации по Сузуки, позволяющих проводить реакцию без использования инертной атмосферы, и разработку новых высокоэффективных светоизлучающих полимерных материалов для органических светоизлучающих диодов, а также хемосенсорных материалов для диагностики туберкулеза.

Таким образом, выбор объектов исследования и **актуальность** работы определяются **теоретической и практической значимостью** разработки метода получения новых флуоренсодержащих полимерных веществ и материалов с заданными свойствами.

Целью диссертационной работы является разработка метода синтеза и получение новых сополимеров флуорена с дициано-производными стилибена и фенантрена, изучение их молекулярно-массовых, физико-химических, фото- и электрофизических характеристик и определение областей применения разработанных оптоэлектронных и хемосенсорных систем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены конкретные задачи.

- Разработаны методики проведения реакции поликонденсации по Сузуки на воздухе с применением в качестве катализатора ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II).
- Синтезированы новые сополимеры 9,9-диоктилфлуорена с различным содержанием дициано-производных стилибена и фенантрена и изучены их фотолюминесцентные свойства.
- Установлена возможность применения полученных сополимеров в роли излучающего слоя в органических светоизлучающих диодах и фотопроводящего слоя фотодиодных устройств.
- Проведена модификация сополифлуоренов *клозо*-декаборатным кластером и исследованы фото- и электролюминесцентные свойства и подвижности носителей зарядов полученных полимеров.
- Синтезированы сополифлуорены, содержащие цефалоспориновый фрагмент, и изучены возможности их применения в качестве материала, чувствительного к β -лактамазе.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении возможности применения метода поликонденсации по Сузуки в присутствии кислорода воздуха с использованием диаминокарбенового комплекса палладия(II), в обосновании и применении условий синтеза новых сополимеров производных флуорена, обладающих высокоэффективными оптоэлектронными и хемосенсорными свойствами.

- Впервые проведена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбенового комплекса палладия(II) в открытой системе в смеси этанол-вода.
- Впервые проведена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбенового комплекса палладия(II) на воздухе в двухфазной системе толуол-вода.
- Синтезированы 20 новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дицианопроизводными стилибена и фенантрена, и изучены их фотофизические и электролюминесцентные свойства.
- Предложено применение сополифлуоренов в роли фотоактивного слоя в фотодиодах.
- Впервые для сополифлуоренов проведено модифицирование фрагмента сомономера с помощью *клозо*-декаборатного аниона. Изучены фото- и электролюминесцентные свойства полученных полимеров.
- Синтезированы два сополифлуорена с концевым цефалоспориновым фрагментом, и изучена возможность их применения в качестве материалов для хемосенсорных устройств на β -лактамазу.

Практическое значение результатов работы состоит в разработке полимерных веществ и материалов, пригодных для высокопроизводительных оптоэлектронных устройств и эффективных хемосенсорных диагностических препаратов. Полученные сополимеры производных флуорена позволяют добиться высоких квантовых выходов фотолюминесценции и свойств светоизлучающих слоев органических светодиодов.

- Установлено, что фото- и электролюминесцентные свойства полученных сополифлуоренов значительно превосходят свойства аналогичных полимеров, синтезированных классическим методом.
- Получены сополифлуорены, обладающие близкой к белой высокоэффективной фото- и электролюминесценцией.
- Определена перспективность использования сополифлуоренов с дициано-производными стилибена и фенантрена в качестве фотопроводящего слоя в фотодиодах.
- Установлена возможность применения сополифлуоренов с цефалоспориновым фрагментом для обнаружения β -лактамазы.

Теоретическое и практическое значение диссертационной работы отражается в разработке нового способа синтеза с использованием новой каталитической системы и

получении новых полимерных веществ и материалов с заданными свойствами, эффективных в оптоэлектронной технике и диагностической медицине.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх частей, выводов, четырех приложений и списка цитированной литературы (202 наименования). Работа изложена на 193 страницах и содержит 30 таблиц и 102 рисунка.

Во введении отражена актуальность темы исследования, сформулированы цель работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, обозначен личный вклад автора, даны сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации, структуре диссертации и основных положениях, выносимых на защиту.

В первой части, представляющей собой аналитический обзор, проведено обсуждение состояния исследований в области синтеза и практического применения поли- и сополифлуоренов. Рассмотрены особенности метода получения сополифлуоренов с помощью реакции поликонденсации по Сузуки. Проведен анализ свойств полимерных материалов на основе флуорена в роли светоизлучающего слоя органических светоизлучающих диодов и хемосенсорных устройств. Обосновано направление исследований в диссертационной работе.

Вторая часть содержит описание использованных приборов, характеристики исходных веществ, методики их очистки, методы синтеза мономеров, полифлуоренов и сополифлуоренов. Представлены методы исследования основных физико-химических свойств изучаемых объектов.

В третьей части изложены результаты экспериментальных исследований, и проведено их обсуждение.

Описаны методики получения полифлуоренов и сополифлуоренов с применением метода поликонденсации по Сузуки с использованием в качестве катализатора диаминокарбенового комплекса палладия(II) при проведении в смеси растворителей этанол – вода или в двухфазной системе толуол – вода и в присутствии кислорода воздуха. Определены оптимальные условия проведения реакций.

Определено, что разработанный новый метод позволяет получать π -сопряженные полимеры, растворимые в протонных растворителях, в слабополярных или неполярных органических растворителях, и использовать в поликонденсации по Сузуки органические дибромиды как с акцепторными, так и с донорными заместителями.

Установлено, что применение диаминокарбенового комплекса палладия(II) позволяет при его меньшем количестве по сравнению с фосфиновыми комплексами палладия получать полимеры с более высокими значениями молекулярной массы.

Синтезированы сополифлуорены с дицианостильбеновыми и дицианофенантреновыми звеньями. Получены сополифлуорены с дицианостильбеновым сомономером, обладающие белой люминесценцией. Установлена возможность применения сополимеров на основе флуорена с дицианостильбеновыми и дицианофенантреновыми звеньями в качестве фотоактивного слоя в фотодиодах.

Циано-содержащие сополифлуорены модифицированы с применением *клозо*-декаборатного аниона, изучены фотофизические и электрофизические свойства модифицированных сополифлуоренов.

Получены сополифлуорены с концевыми цефалоспориновыми фрагментами и показана возможность их использования в качестве материала для хемосенсоров на β -лактамазу, выделяемую микобактериями туберкулеза.

Изучены энергии граничных орбиталей синтезированных полимеров методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), морфология пленок с помощью атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии, подвижности носителей заряда методом извлечения носителей заряда линейно возрастающим напряжением (CELIV), электролюминесцентные свойства.

Диссертационная работа Якиманского А.А. представляет оригинальное целостное и законченное научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие химии полимеров.

Достоинством работы является проведение большого объема экспериментальной работы при использовании различных подходов при получении полимерных флуоренсодержащих веществ и материалов с оптоэлектронными и хемосенсорными свойствами, пригодных в качестве светоизлучающих диодов или для диагностических медицинских препаратов. Анализ полученных результатов позволил автору диссертационной работы определить перспективность применения разработанных полимеров. Полученные результаты имеют научную и практическую значимость.

В результате проведенных исследований впервые осуществлена поликонденсация по Сузуки с применением диаминокарбеновых комплексов палладия(II) в присутствии кислорода воздуха в смеси этанол-вода и в двухфазной системе толуол-вода, причем разработанный метод позволяет использовать меньшее количество катализатора в сравнении с классической методикой, требующей проведения реакции в инертной атмосфере.

В спектрах фотолюминесценции синтезированных сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена обнаружен эффективный перенос энергии возбуждения на дициано-фрагмент и батохромный сдвиг полосы испускания дициано-производного с ростом его содержания в сополимере.

Синтезированные сополифлуорены проявляют высокие электрофизические характеристики в роли светоизлучающего слоя светодиодов, яркость которых достигает 11000 кд/м². Определено, что включение в цепь сополифлуорена дициано-стильбенового сомономера в качестве зеленого люминофора позволяет получить полимер, проявляющий белую электролюминесценцию с высокими яркостью и эффективностью по току.

Установлено, что полученные сополифлуорены характеризуются высокими и сбалансированными подвижностями носителей заряда, что обуславливает перспективность их применения в качестве фотоактивного материала в фотодиодных устройствах

Выявлено, что при присоединении *клого*-декаборатных кластеров к циано-группам синтезированных сополифлуоренов происходит увеличение подвижности носителей зарядов в слое модифицированных образцов, а также рост квантового выхода фотолюминесценции пленок.

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

Диссертационная работа Якиманского А.А. выполнена на высоком научном уровне с привлечением современных информативных методов исследования и обработки полученных результатов. В работе использованы УФ-, ИК-, ЯМР спектроскопия, методы TGA, ДСК, АСМ и СЭМ, ГПХ и другие.

Достигнутые результаты и их интерпретация, анализ и **сделанные выводы** достаточно **обоснованы** методически условиями проведения экспериментальных работ и применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. **Достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений.

Результаты работы и разработанные автором диссертации флуоренсодержащие полимерные вещества и материалы, а также принципы и методы их получения могут быть использованы в научно-исследовательских и научно-производственных организациях физико-химического, физико-технологического, биотехнологического и медико-биологического профиля.

При общей положительной оценке диссертации возникают некоторые вопросы.

1. При выполнении работы впервые получены новые перспективные для применения в оптоэлектронных устройствах полимерные флуоренсодержащие вещества и материалы, свойства которых превосходят ранее известные аналоги, но, к сожалению, отсутствуют сведения о патентной защите разработки.

2. Поликонденсацию проводили в смеси вода-этанол (с. 78-84). Однако не указано, почему было выбрано соотношение этанол-вода 2:1 (с. 63), как влияет соотношение воды и этанола на кинетику реакции и свойства получаемого продукта.

3. В разделе 3.1.2 описаны результаты изучения реакции поликонденсации по Сузуки в двухфазной системе толуол-вода. На основании каких данных было выбрано соотношение толуола и воды, как проводили реакцию в смеси этих несмешивающихся растворителей, пробовали ли варьировать соотношение воды и толуола?

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокой оценки работы. Диссертация изложена четко, хорошим языком. Обсуждение результатов проведено логично и убедительно, на высоком научном уровне. Сделанные выводы аргументированы.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных рецензируемых журналах. Результаты представлены в 18 тезисах докладов на научных международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертации. Апробация результатов диссертационной работы осуществлена в процессе докладов и обсуждений на международных и российских конференциях.

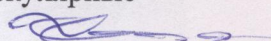
Результаты исследований, приведенные в диссертации Якиманского А.А., соответствуют паспорту научной специальности 1.4.7. «Высокомолекулярные соединения» по пунктам 2, 4, 9.

По объему и содержанию диссертационная работа Якиманского Антона Александровича удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и соответствует критериям п.п.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 безусловно **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

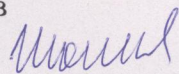
Отзыв составлен по результатам обсуждения диссертационной работы Якиманского Антона Александровича на расширенном заседании кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ) 07.05.2026 г., протокол № 23. Решение о содержании отзыва принято единогласно.

Отзыв подготовили:

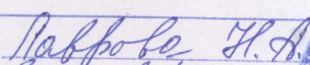
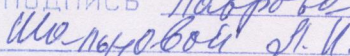
Профессор кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ), доктор химических наук по специальности 02.00.06 -Высокомолекулярные соединения, профессор
Эл.почта: lina@lti-gti.ru тел. 494-92-98

 Лавров Николай Алексеевич

Ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии полимеров СПбГТИ(ТУ), кандидат химических наук по специальности 05.17.06 -Технология и переработка полимеров и композитов, доцент
Эл. почта: shalnovali@mail.ru тел. 494-93-64

 Шальнова Лидия Ивановна

190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24-26/49 литера А.
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
e-mail: office@spbti.ru

Подпись 

Начальник отдела кадров

