

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук Возняковского Александра Петровича на диссертационную работу Якиманского Антона Александровича «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

1. Актуальность избранной темы

Развитие направления оптоэлектроники и хемосенсоров имеет ключевое значение для решения ряда прорывных научных, технологических, экологических и медицинских задач. В рамках развития этих направлений весьма эффективно используются полифлуорены и их сополимеры. Благодаря способности эффективно излучать свет во всем видимом спектре при низком рабочем напряжении этот класс полимеров эффективно используются для создания светоизлучающих диодов. В последние годы химический дизайн полифлуоренов демонстрирует активный рост. Так в цепях сополифлуоренов может быть интегрирован широкий спектр люминесцентных, флуоресцентных, электронодонорных и электроноакцепторных структур, что позволяет надеяться на решение прикладных задач, таких как, например, создание светодиодов с заметно улучшенными характеристиками. В этой связи разработка методов синтеза сополифлуоренов, которые позволяют регулировать их молекулярно-массовые, фотолюминесцентные и электролюминесцентные характеристики представляет собой актуальное направление исследований. При этом до настоящего времени синтез полифлуоренов с воспроизводимыми характеристиками остаётся непростой задачей. Классическая поликонденсация по Сузуки требует инертной атмосферы, больших количеств дорогого палладиевого катализатора и тщательной защиты от кислорода, что усложняет масштабирование методики синтеза и повышает стоимость конечных материалов. Поиск каталитических систем, работающих на воздухе с низкими нагрузками палладия, является критически важным для перехода к более технологичным и экономичным процессам. Таким образом, диссертационная работа автора, посвященная разработке новых методик синтеза, получению и комплексному исследованию сопряжённых сополифлуоренов – класса полимеров, востребованных в органической электронике и сенсорике, несомненно, **актуальна**.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Целью настоящего диссертационного исследования, как она определена автором, является синтез сополимеров флуорена с дицианопроизводными стильбена и фенантрена для использования в оптоэлектронных и хемосенсорных устройствах. Исходя из поставленной цели, можно предположить, что основное внимание автора было сосредоточено на решении синтетических задач. В частности, основные усилия были направлены на модификацию реакции Судзуки с целью получения высококачественных и практически применимых сополимеров флуорена. Для определения потенциальных областей практического применения синтезированных сополимеров флуорена требовалось проведение дополнительных исследований их фотофизических и электрофизических свойств. Эти исследования также являлись неотъемлемой частью работы и представляли собой её значимый компонент.

Научные положения, лежащие в основе сути работы, основываются на разработанном автором оригинальном варианте синтеза сополифлуоренов реакцией Сузуки на воздухе с

использованием ациклического диаминокарбенового комплекса палладия(II), позволяющий снизить количество катализатора и улучшить фото- и электролюминесцентные свойства. Разработанный автором подход позволил ему синтезировать ряд новых сополимеров 9,9-диоктилфлуорена с дициано-производными стильбена и фенантрена, для которых установлены закономерности «структура – фотофизические свойства». Таким образом, следует признать обоснованными научные положения автора, принятые при постановке работы и сделанными по ее итогам выводы.

3. Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных методов научных исследований, грамотным использованием приборов и исследовательской аппаратуры, применением стандартных методов обработки результатов экспериментальных данных, широким обсуждением результатов работы на ряде научных конференций, в том числе международных, публикации результатов работы в авторитетных международных журналах.

4. Научная новизна работы

1. Впервые показано, что ациклический диаминокарбеновый комплекс палладия(II) (K1) эффективно катализирует поликонденсацию по Сузуки в присутствии кислорода воздуха в двухфазных системах (этанол–вода и толуол – вода). Это позволяет использовать в 5–10 раз меньше катализатора по сравнению с классическим методом с и получать сополифлуорены с улучшенными фото- и электролюминесцентными свойствами.
2. Впервые разработаны методы синтеза бихинолиновых мономеров – 2,2' -бихинолиндикарбоновых кислот и 2,2' -бихинолиндиилдиметанаминов.
3. Синтезировано 20 новых сополифлуоренов, для которых установлены закономерности «структура – фотофизические свойства». Впервые продемонстрирована возможность использования таких сополимеров в качестве фотоактивного слоя в фотодиодах (отношение фото/темновой ток до 2800). Также впервые проведена модификация сополифлуоренов клосо-декаборатным анионом, что позволило увеличить подвижность носителей заряда и квантовый выход фотолюминесценции.
4. Разработан синтез сополифлуорена с цефалоспориновыми концевыми группами, изменение люминесценции которых при замене на тиофенольный остаток указывает на принципиальную возможность детектирования β -лактамазы как первого шага к созданию полимерного люминесцентного сенсора на туберкулёз.

5. Практическая значимость полученных автором результатов

Разработана методика синтеза сополимеров флуорена, отличающаяся простотой, воспроизводимостью и потенциалом для масштабирования. При разработке синтеза автор впервые применил устойчивый к кислороду ациклический диаминокарбеновый комплекс палладия(II). Такой выбор позволил автору проводить синтез, отказавшись от использования инертной атмосферы. Кроме того, автор снизил количество палладиевого катализатора до 0,1–0,2 % мол., это уменьшает загрязнение полимера остаточным палладием, что критически важно для сохранения люминесцентных свойств сополифлуоренов.

- В ходе работы автором систематически исследованы дициано-стильбеновые и дициано-фенантреновые фрагменты. При этом показано решающее влияние положения присоединения этих акцепторных звеньев к флуореновой цепи на перенос энергии и цветность. Эти данные имеют большое значение для целенаправленного проектирования полимерных светоизлучающих слоёв.

- Автор показал, что присоединение клозо-декаборатного аниона к дициано-фрагментам сополифлуоренов приводит к улучшению их фотолюминесцентных и транспортных свойств. Это открывает новые возможности для создания гибридных бор-полимерных материалов.

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Разработка новых структур сополифлуоренов в качестве основы полимерных органических светоизлучающих диодов активно продолжается. Однако для их практического применения еще необходимо провести значительный объем исследований по созданию как методов синтеза новых полимерных структур с развитой архитектурой цепей, так и работ по детальному изучению механизма их светоизлучения.

Большая экспериментальная работа, проведенная автором, показала возможность доступного синтеза полимерных материалов на основе люминесцирующих макроцепей сополимеров флуорена как базы для создания светодиодов с заранее заданными электролюминесцентными характеристиками. Несомненно, этот результат стимулирует синтез новых полимеров, перспективных для решения базовой проблемы - создания высокоэффективных светоизлучающих полимерных материалов для органических светоизлучающих диодов.

7. Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Диссертация имеет классическую структуру, состоит из введения, трёх глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), заключения, выводов и приложений. Объём работы – 193 страницы, 30 таблиц, 102 рисунка, 202 источника литературы.

Во **ВВЕДЕНИИ** автором сформулирована научная проблема работы, обоснована актуальность, приведены общие сведения о научной новизне, практической значимости, сформулированы цель и задачи работы.

Глава 1 (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ). Глава посвящена анализу литературы, посвященной современному состоянию исследований в области поли- и сополифлуоренов как основы органических светоизлучающих диодов (ОСИД). Глава разделена на два раздела. В разделе 1.1 подробно рассматриваются теоретические аспекты люминесценции и области потенциального применения поли- и сополифлуоренов, включая органические светоизлучающие диоды (ОСИД), хемосенсоры и фотодиоды. Раздел 1.2 сосредоточен на анализе научных публикаций, посвящённых методам синтеза поли- и сополифлуоренов, с особым вниманием к методу поликонденсации по Сузуки. Глава завершается «Заключением к обзору литературы», в котором автор сформулировал задачи предстоящего исследования.

Глава 2 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ) – описана подробно, с указанием всех использованных методик синтеза, очистки и характеристики. Особо следует отметить детальную проработку условий поликонденсации на воздухе (методы А и Б), включая оптимизацию соотношения катализатор/лиганд.

Глава 3 (РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ) – Глава разбита на четыре раздела.

Раздел 3.1 убедительно демонстрирует преимущества нового каталитического подхода. Показано, что использование 0.1 мол.% диаминокарбенового комплекса на воздухе позволяет получать полимеры с молекулярной массой, сравнимой с классическим синтезом (M_n до $16.7 \cdot 10^3$ г/моль), но с существенно более высокими квантовыми выходами и электролюминесцентными характеристиками. Важно, что автор не просто констатирует

факт, а проводит детальную оптимизацию (соотношение Pd:PPh₃, способ введения катализатора, тип растворителя).

Раздел 3.2 посвящен синтезу и изучению новых сополимеров. Автором убедительно показано, что эффективность переноса энергии и цветность люминесценции сильно зависят от положения сомономеров: для **4FFCN** (пара-включение) наблюдается практически полный перенос энергии уже при 2.5 мол.%, тогда как для **3FFCN** (мета-включение) перенос незначителен. Это важное фундаментальное наблюдение. Особо интересен раздел 3.2.4, где автор успешно получает белую электролюминесценцию (CIE 0.319, 0.331) с яркостью 10602 кд/м².

Раздел 3.3 – оригинальные исследования по модификации сополифлуоренов борными кластерами. Показано, что присоединение [B₁₀H₁₁]⁻ увеличивает квантовый выход PL (с 10% до 22% для 3FFCN2.5) и подвижность носителей (в 5 раз для того же образца). Впервые проведено нуклеофильное присоединение по активированной CN-связи – это открывает новые возможности для постполимеризационной функционализации.

Раздел 3.4 – важный с прикладной точки зрения. Показано, что сополимер 4FFCN2.5 с концевой цефалоспориновой группой и его аналог с тиофенольной концевой группой (модель продукта взаимодействия с β-лактамазой) имеют различную цветность люминесценции (CIE 0.33,0.46 против 0.38,0.52). Это доказывает принципиальную возможность создания сенсора.

8. Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации. Выводы о научной работе соискателя в целом

Несмотря на значительный прогресс в создании первых серийных устройств на основе органических светоизлучающих диодов (ОСИД), до настоящего времени сохраняют актуальность такие задачи, как повышение яркости, равномерности свечения, улучшение цветовых характеристик и энергоэффективности светоизлучающих элементов. Не менее важны вопросы оптимизации методов синтеза и снижения производственных затрат. Обширный объём синтетических работ, выполненный автором в ходе исследования, позволил ему убедительно продемонстрировать перспективность использования плёнообразующих материалов на основе флуорена для создания эффективных ОСИД. Синтезированные материалы отвечают ключевым требованиям высокой эффективности и экономичности синтеза, что является **несомненным преимуществом представленной работы**.

После ознакомления с текстом диссертации можно предположить, что «сверхзадачей» работы являлась разработка синтеза сополифлуоренов по своим параметрам, отвечающим вызовам создания фото- и электролюминесцентных полимеров, превосходящие по своим эксплуатационным параметрам свойства аналогичных полимеров, синтезированных альтернативным методом.

Качество проведенной синтетической работы, дополненной грамотно выбранным комплексом взаимодополняющих методов характеристики синтезированных веществ, заслуживает самой высокой оценки. Так автором было синтезировано 20 сополифлуоренов с различной архитектурой цепи.

Представленные в работе данные о фотофизических свойствах синтезированных сополифлуоренов, хотя и не позволяют со всей определенностью рекомендовать их к внедрению в реальную практику создания ОСИД, но создают хорошую базу для проведения дальнейших исследований.

9. Обобщая вышеизложенное, можно заключить, что автор достиг заявленной цели, и представленная работа представляет собой целостное научное исследование, выполненное на актуальную тему.

Высоко оценивая общий уровень работы, тем не менее, можно отметить некоторые аспекты, которые улучшили бы представление работы.

1. **Раздел 3.1.** В таблице 3.2 для POEt-4 (0.2 мол.% K1) $M_n = 10.8 \cdot 10^3$, а для POEt-1–3 (1 мол.% K1) $M_n = 5.3–6.3 \cdot 10^3$. То есть, при **меньшей** загрузке катализатора получается **более** высокомолекулярный полимер. Автору необходимо прокомментировать эти данные и дать рекомендации для проведения оптимального синтеза.
2. Ниже по тексту автор пишет «*При использовании 0.2 мол.% катализатора K1, наблюдается рост до $26.9 \cdot 10^{-3}$ г/моль...*». Наверное, данные перенесены из таблицы. А следует понимать, что $M_w = 26.9 \cdot 10^3$ г/моль.
3. В таблице 3.9 приведены молекулярные массы для сополимеров с разным содержанием сомономера. Для серии **27PFCN** M_n зависит от доли CM проходя через максимум при доле CM=2,5 мол.%. Автору необходимо прокомментировать этот тренд.
4. Автор в таблицах аккумулирует только электрофизические характеристики ОСИД с изучаемыми сополифлуоренами (например таблица 3.18). Однако не приведены данные по стабильности (lifetime) устройств под атмосферным воздействием (влажность, температура, воздействие атмосферного озона, УФ-излучения). Для прогнозирования реального срока службы ОСИД это было бы полезно. Полезно было бы получить и какие-либо данные по прочностным характеристикам пленок полученных полимеров. Проводились ли такие измерения?
5. Автор не сопоставил в полной мере полученные результаты с известными литературными аналогами. Так автор не сравнивает полученные результаты с, например, с рекордными значениями для синих и белых полифлуоренов (с дибензотиофен-S,S-диоксидными фрагментами), для которых известные EQE > 6–7%). Такое сравнение было бы для автора несомненно выигрышным.
6. В ряде случаев оформление рисунков небрежное. Рисунок 3.4 (АСМ-изображения) выполнен без подписей на самих изображениях (шкалы высот, масштабные метки). В приложениях некоторые спектры (ПЗ.4–ПЗ.11) не имеют легенд, различающих образцы.

Однако, высказанные замечания в своем большинстве носят рекомендательный характер, не имеют принципиального значения и не влияют на общее хорошее впечатление, производимое высоким экспериментальным и теоретическим уровнем работы.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа Якиманского Антона Александровича «СОПОЛИМЕРЫ ФЛУОРЕНА С ДИЦИАНО-ПРОИЗВОДНЫМИ СТИЛЬБЕНА И ФЕНАНТРЕНА ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ И ХЕМОСЕНСОРНЫХ УСТРОЙСТВ» является законченной научно-квалификационной работой, по содержанию, форме, актуальности, полноте поставленных и решенных задач, совокупности новых научных результатов, в достаточной степени аргументированных, отвечает критериям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям.

Автореферат диссертации и публикации по ней полностью отражают научную новизну и содержание работы. За решение важной задачи по синтезу линейки сополимеров флуорена с дициано-производными стирьбена и фенантрена для оптоэлектронных и хемосенсорных устройств Якиманский Антон Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
заведующий сектором ФГУП «Ордена Ленина
и ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт синтетического
каучука имени академика С.В. Лебедева»
198035, Санкт-Петербург, ул. Гапсальская, д.1
Тел. (812)251-07-39; 8 905 2268267 voznap@mail.ru

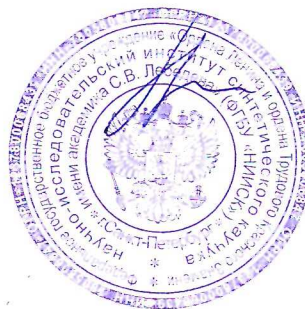
23.05.2026

Возняковский Александр Петрович

Подпись Возняковского А.П.
«Заверяю»

Научный руководитель ФГБУ «НИИСК»

23.05.2026



Григорян Г.В.