

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Грибковой Оксаны Леонидовны на тему «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия

Актуальность темы. Электропроводящие полимеры остаются одним из наиболее востребованных классов функциональных материалов органической электроники, сенсорики и электрохромных устройств. Благодаря уникальному сочетанию механических свойств полимеров с системой сопряженных химических связей, такие макромолекулы характеризуются комплексом физико-химических свойств, зависящих от условий синтеза, а также от природы и структуры допантов. Однако воспроизводимое получение слоев с заданной электронной структурой, проводимостью и морфологией до сих пор во многом опирается на эмпирический подбор условий синтеза. Значительная часть публикаций в этой области носит фрагментарный характер, а роль макромолекулярного допанта нередко сводится к констатации факта его присутствия. Это ограничивает возможности направленного конструирования функциональных материалов на их основе.

В такой ситуации попытка построить систематическую картину влияния химического строения водорастворимой матрицы на ход синтеза и на свойства образующихся комплексов представляется своевременной и научно оправданной. Отдельно следует отметить методически принципиальный момент: синтезы проводились без добавления фонового электролита, что позволило избежать искажения конформации полиэлектролита в растворе и корректно сопоставлять результаты между собой.

Автором сформулирован и успешно решен ряд научно-исследовательских задач фундаментального и прикладного характера. Научная новизна. Основным результатом работы является сформулированная и экспериментально обоснованная концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами. Ценность этой концепции состоит в том, что она объединяет разнородный экспериментальный материал: ускорение синтеза, изменение электронной структуры образующихся цепей, морфологию слоев, уровни допирования. Убедительно показано, что для анилина механизм предварительной ассоциации имеет протонно-ионную природу, тогда как для 3,4-этилендиокситиофена и пиррола он определяется гидрофобными взаимодействиями с фрагментами макромолекулы матрицы. Этим объясняется как различие в ряду скоростей синтеза, так и различный характер зависимости свойств комплексов от гибкости цепи полиэлектролита.

Новыми и наиболее интересными представляются следующие результаты.

1. Данные *in situ* атомно-силовой микроскопии, показавшие связь гибкости цепи поликислоты с формой и скоростью роста зародышей твердой фазы полианилина. Прямое наблюдение начальной стадии электрополимеризации в растворе встречается редко, и полученные изображения хорошо подкрепляют предложенную автором интерпретацию.

2. Установленное доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты в смеси с гибкоцепной, причем с разделением двух ситуаций: при наличии специфических взаимодействий между поликислотами, подтвержденных методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии, и при их отсутствии, когда полимеризация последовательно проходит на двух матрицах.

3. Распространение предложенной концепции на принципиально иной класс матриц, водорастворимые фталоцианинаты цинка и меди с ионогенными группами. Наблюдение, согласно которому агрегация фталоцианината меди в растворе усиливает темплатный эффект за счет укрупнения молекулярной матрицы, выглядит нетривиальным и хорошо согласуется с общей логикой работы.

4. Результаты по нанокompозитам с 2D наноструктурами, где методом Холла зафиксирована смена основного типа носителей заряда при содержании MoS₂ и WS₂ порядка 5-10 мас. %. Возможность управляемого перехода к амбиполярной проводимости в водно-перерабатываемой системе имеет самостоятельное значение для тонкопленочной электроники.

5. Анализ нанорельефа работы выхода методом зондовой Кельвин-микроскопии и нанорельефа электропроводности методом резистивной зондовой микроскопии, позволивший объяснить, почему продольная проводимость слоя не является определяющим фактором его работы в качестве дырочно-транспортного слоя.

Высокий уровень теоретической и практической значимости заключается в формулировке и экспериментальном подтверждении концепции темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами применительно к процессам электрохимического и химического синтеза электропроводящих полимеров, заключающегося в предварительной ассоциации мономеров с функциональными группами и/или ионогенными группами макромолекулярных матриц, обеспечивающими эффективную компенсацию зарядов на цепи полимера. Это позволило разработать серии полимерных слоев с управляемыми функциональными возможностями и улучшенными ресурсными характеристиками.

Практическая значимость работы подтверждена доведением результатов до конкретных устройств. Показано увеличение коэффициента полезного действия органических и перовскитных солнечных элементов при использовании напечатанных слоев комплекса полианилина с восстановленным графеном, продемонстрирована работоспособность электроосажденных слоев поли-3,4-этилендиокситиофена с полиэлектролитами в качестве прозрачных дырочно-транспортных слоев, получены дырочно-инжекционные слои для органических светоизлучающих диодов, разработаны оптические сенсоры аммиака с надежным откликом на уровне предельно допустимой концентрации рабочей зоны и ниже, предложены составы для электрохромных устройств с возможностью целенаправленного перераспределения модуляции пропускания между видимой и ближней ИК-областями. Отдельного внимания заслуживает результат по сорбции вирусов гриппа А и В комплексом полианилина с полимерной кислотой, полученный совместно с НИИ вирусологии им. Д. И. Ивановского.

Достоверность и обоснованность результатов не вызывают сомнений. Использован взаимодополняющий комплекс методов: циклическая вольтамперометрия, электрохимическое кварцевое микровзвешивание, спектроэлектрохимия в УФ-видимой и ближней ИК-областях, спектроскопия комбинационного рассеяния, Фурье-ИК спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, четырехзондовые измерения электропроводности и измерения на основе эффекта Холла, а также растровая, просвечивающая и атомно-силовая микроскопия в нескольких модификациях. Выводы о поляронной и биполяронной формах, сделанные на основании спектральных данных, независимо подтверждаются рассчитанными из вольтамперограмм уровнями допирования, что существенно повышает доверие к интерпретации.

Работа отличается системностью, широтой экспериментального арсенала и доведением результатов до практических приложений.

Работа прошла широкую апробацию на российских и международных конференциях, включая Менделеевские съезды по общей и прикладной химии, Фрумкинские симпозиумы по электрохимии, Каргинские конференции и ежегодные встречи Международного электрохимического общества. Основное содержание диссертации опубликовано в 51 статье в рецензируемых журналах, среди которых *Electrochimica Acta*, *Polymer*, *Polymers*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, *Synthetic Metals*, *Scientific Reports*, *Электрохимия*, *Высокомолекулярные соединения*, а также защищено шестью патентами Российской Федерации. Объем и уровень публикаций более чем достаточны для докторской диссертации.

По автореферату имеются замечания и вопросы, не влияющие на общую положительную оценку работы.

В качестве основного замечания следует отметить, что из текста автореферата не вполне прослеживается заявляемый автором системный подход. Так, главы 3 и 4 посвящены особенностям синтеза электропроводящих полимеров (ЭПП). Однако логика изложения не позволяет в полной мере оценить предлагаемую концепцию: автор начинает изложение с электрохимического метода, далее в отдельной главе описывая традиционный химический метод в сравнении с электрохимическим и местами с избыточной детализацией. Сравнительный анализ характеристик ЭПП при этом не содержит в явном виде обобщающих выводов о совокупном влиянии метода и условий синтеза на свойства объектов исследования. Также выделение главы 5 (физико-химические характеристики ЭПП) в данном контексте выглядит несколько искусственным. Логичнее и продуктивнее было бы, на взгляд рецензентов, представить материал в рамках классической триады «синтез — структура — свойства» применительно к рассматриваемым полимерам (ПАНИ, ПЭДОТ, ПП, ПЭ).

Вопросы к защите:

1. В чем именно заключаются универсальность, а в чем модульность представленной автором концепции управляемой структуры ЭПП?
2. В таблице 1 обращает на себя внимание то, что наибольшую электропроводность демонстрируют комплексы полианилина с двумя матрицами противоположной природы, гибкоцепной ПАМПСК и жесткоцепной тере-ПАСК, при существенно различающейся электронной структуре. Объяснение через два разных механизма транспорта, по цепям длинных молекул и через систему пи-пи взаимодействий соседних цепей, выглядит правдоподобно, однако хотелось бы понять, подтверждается ли предполагаемая молекулярная упаковка независимыми структурными данными, например результатами рентгеновских исследований.
3. В таблице 2 для ряда солевых форм полиэлектролитов значения уровня допирования полианилина не приведены. Из автореферата неясно, связано ли это с тем, что соответствующие синтезы не проводились, или с невозпроизводимостью измерений.
4. Вывод о перспективности комплекса полианилина с ПАМПСК для создания фильтров очистки воды от различных вирусов сформулирован несколько шире, чем позволяют приведенные данные, полученные для вирусов гриппа А и В.

Указанные замечания носят характер частных вопросов и пожеланий и не снижают высокого научного уровня выполненного исследования. Диссертационная работа

Грибковой Оксаны Леонидовны соответствует условиям представления диссертационной работы на соискание ученой степени доктора наук, установленным постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426 и приказом Министерства науки и высшего образования РФ от 7 июня 2021 г. № 458 с учетом порядка применения этих условий в 2022 г., определенного постановлением Правительства РФ от 19 марта 2022 г. № 414.

Грибкова Оксана Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

10.09.2026 г.

Алиса Николаевна Козицина
доктор химических наук,
заведующая кафедрой аналитической химии
Химико-технологического института
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел. 8 (343) 375 97 65
a.n.kozitsina@urfu.ru

Татьяна Сергеевна Свалова
кандидат химических наук,
доцент кафедры аналитической химии
Химико-технологического института
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина»
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел. 8 (343) 375 97 65
t.s.svalova@urfu.ru

Подписи заведующей кафедрой аналитической химии
Уральского федерального университета имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
д.х.н. Козициной А.Н.
и доцента кафедры аналитической химии
Уральского федерального университета имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»
к.х.н. Сваловой Т.С.
заверяю.

Ученый секретарь Ученого совета Урфу

В.А. Морозова



ГЛАВНЫЙ СПЕЦИАЛИСТ
УЧЕНОГО СОВЕТА УРФУ
КУДРЯШОВА Н.Н.