

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
академик РАН



Максимов А.Л.

« 7 » сентября 2026 г.

ОТЗЫВ

Ведущей организации на диссертационную работу Грибковой Оксаны Леонидовны
«Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как
основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.4. физическая химия

Современный уровень развития технологий требует создания материалов нового поколения с требуемыми функциональными характеристиками. Создание технологичных материалов на основе проводящих полимеров является одной из приоритетных задач современного материаловедения. Во многих лабораториях мира ведутся исследования по созданию на основе проводящих полимеров технологичных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленных спецификой электронной структуры этого класса полимеров. Органическая оптоэлектроника относится к приоритетным областям использования таких полимеров. Во всем мире интенсивно ведутся работы по созданию эффективных фотовольтаических, электрохромных и электролюминесцентных систем, о чем свидетельствует постоянный рост количества публикаций. Однако работы, зачастую, имеют фрагментарный и несистематизированный характер. Поэтому диссертационная работа Грибковой О.Л., посвященная разработке методологии управления структурой, а, следовательно, и физико-химическими свойствами проводящих полимеров с использованием на стадии синтеза (химического и электрохимического) водорастворимых макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами, безусловно, представляется актуальной как в научном, так и в прикладном аспектах.

Целью работы Грибковой О.Л. являлась разработка методологии управления структурой и физико-химическими свойствами электропроводящих полимеров в процессах их химического и электрохимического синтеза с использованием водорастворимых макромолекулярных матриц с локально-упорядоченными функциональными группами.

Научная новизна работы состоит в том, что

- впервые сформулированы представления о темплатном эффекте водорастворимых макромолекулярных матриц различной химической структуры, содержащих локально упорядоченные функциональные группы;

- впервые показано, что при химическом и электрохимическом синтезе ПЭДОТ и ПАНИ в присутствии смеси жесткоцепной и гибкоцепной поликислот в случае их химического взаимодействия доминирующее влияние на ход полимеризационного процесса оказывает жесткоцепная поликислота;
- разработаны подходы к управлению электропроводностью и спектральными характеристиками комплексов ЭПП путем изменения состава смесей полиэлектролитов, изменения гибкости их цепей, пространственного распределения и природы ионогенных групп;
- исследованы особенности электрополимеризации 3,4-этилендиокситиофена и пиррола в присутствии фталоцианинатов Zn и Cu, содержащих ионогенные группы, и установлен их темплатный эффект в синтезе ПЭДОТ;
- впервые методом резистивной зондовой микроскопии изучен нанорельеф электропроводности слоя нанокompозита ПАНИ и графена;
- показана возможность управления типом основных носителей заряда в нанокompозитах ПАНИ и дисульфидов Mo и W путем изменения содержания 2D наноструктур.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что сформулирована и экспериментально подтверждена концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально упорядоченными функциональными группами в процессах химического и электрохимического синтеза ЭПП.

Работа имеет практическую значимость, заключающуюся в том, что

- слои комплексов ЭПП, полученные в присутствии полиэлектролитов (ПЭ) различного строения, их смесей и фталоцианинатов металлов могут детектировать присутствие аммиака в воздухе при концентрациях на уровне ПДК и ниже;
- установлена связь между составом комплексов ПЭДОТ и ПАНИ с ПЭ и возможностями их использования в качестве функциональных слоев при создании органических и перовскитных солнечных элементов и органических светоизлучающих диодов;
- разработаны составы проводящих «чернил» на основе диспергируемых в воде комплексов ПАНИ-поликислота и их нанокompозитов с графеном и дисульфидами Mo и W для их применения в качестве прозрачных проводящих покрытий;
- разработаны фотопроводящие слои на основе комплексов ПЭДОТ и ППи с фталоцианинатами Zn и Cu, демонстрирующие высокую электропроводность при высокой фоточувствительности;
- продемонстрирована возможность использования комплекса ПАНИ-ПАМПСК для создания фильтров очистки воды от вирусов гриппа А и В.

Диссертация построена традиционным способом и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, 6 глав, содержащих полученные результаты и их обсуждение, выводы, два приложения и список цитируемой литературы, насчитывающий 368 наименований. Диссертация изложена на 323 страницах, содержит 116 рисунков и 45 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы, составляющий содержание первой главы диссертации, представляет собой критический анализ существующих в настоящее время в научной

литературе сведений, касающихся основных тенденций в области химического и электрохимического синтеза ЭПП в особенности в присутствии макромолекулярных матриц различной структуры, перспективных областей практического использования ЭПП с макромолекулярными матрицами. Отдельное внимание уделено применению спектроскопических методов в процессах синтеза ЭПП и исследования их свойств.

В экспериментальной части (глава 2) описаны методы очистки и подготовки исходных реагентов и растворителей; описаны методики синтеза ЭПП в присутствии макромолекулярных матриц и физико-химические методы исследования их структуры и свойств.

Полученные результаты и их обсуждение составляют содержание шести следующих глав диссертации. В третьей главе рассматриваются особенности электрохимического синтеза ПАНИ, ППи и ПЭДОТ в водных растворах в присутствии полиэлектролитов различной структуры в отсутствие фонового электролита. Установлено, что полимерные сульфокислоты являются темплатами для синтеза полимеров и оказывают существенное влияние на электронную и химическую структуру ЭПП. При этом показано определяющее влияние жесткоцепной поликислоты на параметры синтеза ПЭДОТ и ПАНИ в присутствии смеси гибкоцепной и жесткоцепной поликислот.

В случае электросинтеза ПАНИ решающую роль играет степень протонирования анилина и локальная концентрация мономера, которая зависит от структуры и молекулярной массы поликислоты. Методом *in-situ* атомно-силовой микроскопии установлено, что гибкость цепи поликислоты оказывает прямое влияние на зародышеобразование при формировании твердой фазы ПАНИ и морфологию пленки на ранних стадиях электрополимеризации.

При электрополимеризации ЭДОТ и пиррола решающую роль играют ассоциация их мономеров с гидрофобными группами поликислот и эффективная компенсация положительных зарядов катион-радикальных фрагментов отрицательными сульфокислотными группами полиэлектролитов. Методами спектроскопии в УФ-видимой-БИК областях и КР-спектроскопии показано, что в присутствии жесткоцепных поликислот формируются ППи и ПЭДОТ в полярной форме, тогда как в присутствии гибкоцепных ПЭ и солей всех ПЭ синтеза ППи и ПЭДОТ протекают так же, как в неорганических электролитах с образованием полимеров в биполярной форме.

Глава 4 диссертации посвящена исследованию химического синтеза ПАНИ и ПЭДОТ в присутствии поликислот различной структуры в сравнении с электрохимическим синтезом. Установлено, что аналогично электрохимическому синтезу структура и гибкость цепи макромолекул поликислот существенным образом влияют на процесс полимеризации и структуру формирующихся полимерных комплексов. Для химического процесса синтеза ПАНИ в присутствии гибкоцепных поликислот характерны высокие скорости полимеризации, малая длительность индукционного периода и высокая концентрация локализованных поляронов в полимерном комплексе, тогда как при полимеризации анилина в присутствии жесткоцепных поликислот электронная структура образующихся комплексов характеризуется высокой степенью делокализации носителей заряда.

Исследование процесса химического синтеза ПАНИ в присутствии смесей поликислот, отличающихся жесткостью макромолекулярной цепи, показало определяющее влияние жесткоцепной поликислоты на скорость и характер спектральных изменений по

мере протекания процесса полимеризации, как это наблюдалось для электрохимического процесса полимеризации. Показана важная роль межмолекулярных взаимодействий с участием амидных групп поликислот, приводящих к разворачиванию клубка макромолекулы гибкоцепной поликислоты.

Так же, как и в случае синтеза ПАНИ, скорость полимеризации ЭДОТ в присутствии гибкоцепных поликислот значительно выше скорости реакции в присутствии жесткоцепных макромолекул. При этом из-за конформационных затруднений формируются короткие цепи ПЭДОТ с высокой локализацией заряда. Проведение процесса полимеризации в присутствии гибкоцепной поликислоты позволяет сформировать ПЭДОТ с высокой степенью делокализации заряда (биполяронная форма).

В пятой главе диссертации обсуждаются результаты сравнительного исследования влияния химической структуры, молекулярной массы и формы (кислотная, солевая) поликислоты на электронную и химическую структуру, морфологию, электрохимические и спектроскопические свойства слоев ЭПП.

Методом спектроскопии убедительно показано, что присутствие жесткоцепных поликислот препятствует образованию при положительных потенциалах наиболее окисленных форм всех исследованных полисопряженных полимеров из-за стерических ограничений. Показано, что присутствие жесткоцепной поликислоты в составе смеси поликислот оказывает определяющее влияние на спектроскопические свойства пленок межмолекулярных комплексов на основе ПЭЭ (ПЭДОТ и ПАНИ).

Исследование электрохимического поведения полученных макромолекулярных комплексов позволило показать, что уровни допирования комплексов ЭПП с ПЭ определяются механизмами предварительной ассоциации мономеров с ПЭ. В случае комплексов ПАНИ имеет место водородное связывание аминогруппы анилина с сульфогруппами поликислоты, тогда как для комплексов ПЭДОТ и ППи характерны взаимодействия фенильных колец поликислот с кольцами ЭДОТ и пиррола.

Результаты исследования пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот методом АСМ указывают на корреляцию между структурной упорядоченностью и величинами электропроводности.

Проведенные исследования позволили автору заключить, что в случае окислительной полимеризации анилина в присутствии гибкоцепных поликислот формируются полимерные комплексы двунитевой структуры с высоким содержанием локализованных поляронов, тогда как в случае комплексов с жесткоцепными поликислотами образуются структуры с высоким содержанием делокализованных поляронов.

В главе 6 обсуждаются вопросы, связанные с получением нанкомпозитов на основе водорастворимых полимерных комплексов ПАНИ-ПАМПСК и 2D наноструктур (оксид графена (ОГ), восстановленный оксид графена (Г), дисульфиды Mo и W), исследованием их электрофизических и электрохимических свойств. Показан значительный рост проводимости для композитов, включающих ОГ, MoS₂, WS₂, обусловленный образованием развитой системы транспортных путей благодаря равномерному распределению 2D наночастиц в полимере. При использовании Г формируются вертикальные пути переноса заряда. Однако, рост проводимости в этом случае не столь значителен. Для слоев таких наноккомпозитов впервые методом резистивной зондовой микроскопии получен

нанорельеф проводимости. Показано, что графеновые наностопки обеспечивают вертикальные пути распространения заряда в слое нанокompозита.

Впервые методом зондовой Кельвин-микроскопии проанализирован нанорельеф работы выхода электрона в слоях композитов ПАНИ с графеном и MoS_2 , WS_2 . Показано, что графен способен создавать в нанокompозитном слое области с более глубокими энергетическими уровнями, а MoS_2 и WS_2 - с более мелкими уровнями. Путем измерения подвижности и концентрации носителей заряда на основе эффекта Холла установлено, что в области концентраций 2D-компонента 5-10 мас. % имеет место смена типа носителей заряда с дырок на электроны. Полученные результаты свидетельствуют о получении нанокompозитов с амбиполярной электропроводностью.

В главе 7 представлены результаты исследования впервые осуществленных процессов электрополимеризация ЭДОТ и пиррола в водных растворах, содержащих фталоцианинаты меди или цинка без добавления фонового электролита. Показано, что подобно тому, как это наблюдалось при электросинтезе ПЭДОТ в присутствии полимерных сульфокислот, использование водорастворимых фталоцианинатов металлов при электрохимической полимеризации ЭДОТ приводит к ускорению реакции полимеризации по сравнению с электросинтезом в ацетате натрия при равном соотношении карбоксилатных групп и мономерных звеньев. При этом фталоцианинаты Zn и Cu входят в полимерные слои. Как и в случае комплексов ПЭДОТ с жесткоцепными поликислотами и смесью поликислот различной структуры, спектроскопическими исследованиями показано затрудненное формирование биполяронов при окислении комплексов ПЭДОТ с фталоцианинатами металлов.

В восьмой главе продемонстрирована эффективность использования комплексов ЭПП с полимерными матрицами различного строения при разработке органических и перовскитных солнечных элементов, органических светоизлучающих диодов и электрохромных устройств, сорбентов различных вирусов, оптических сенсоров аммиака при концентрациях на уровне $\leq$ ПДК.

В целом диссертационная работа О.Л. Грибковой «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами» представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в химию полимеров, электрохимию и науку о материалах. В диссертации разработан системный подход, позволяющий целенаправленно влиять на электронную и химическую структуру, физико-химические свойства и морфологию слоев ЭПП путем использования водорастворимых макромолекулярных матриц различной химической структуры, содержащих локально-упорядоченные функциональные группы. Сформулирована концепция темплатного эффекта макромолекулярных матриц с локально упорядоченными функциональными группами применительно к процессам электрохимического и химического синтезов ЭПП, заключающегося в предварительной ассоциации мономеров с фрагментами макромолекулярных матриц за счет гидрофобных и/или ионных взаимодействий, приводящей к высокой локальной концентрации и взаимной ориентации мономеров и заряд-компенсирующих групп полимерных матриц.

Однако работа не лишена недостатков. Имеются следующие замечания и пожелания:

1. Высказывая на стр. 89 предположение о том, что структура комплексов ПАНИ со смесями поликислот (6:1; 3:1; 1:1; 1:3; 1:6) практически подобна структуре комплекса ПАНИ с жесткоцепной тере-ПАСК, автор приводит только электронные спектры поглощения пленок ПАНИ, полученных в присутствии смеси поликислот с соотношением 1:1. Для большей убедительности следовало бы привести такие спектры для крайних соотношений 1:6 и 6:1.
2. Таблица 2 демонстрирует рост соотношения интенсивностей полос поглощения делокализованных ($\lambda=1700$ нм) и локализованных поляронов ($\lambda=750$ нм) для комплексов ПАНИ. Однако на рисунке 5.3б спектр ограничен $\lambda=1300$ нм.
3. Нет объяснения наблюдаемому эффекту снижения электропроводности нанокомпозитов на основе комплексов ПАНИ с жесткоцепными поликислотами с графеновыми структурами (стр. 206).
4. Обращает на себя внимание экстремальный характер концентрационных зависимостей электропроводности и батохромного сдвига полосы поглощения локализованных поляронов пленок ПАНИ-ПАМПСК /ОГ с максимумом при содержании ОГ $\sim 1\%$. Однако объяснения такого характера зависимостей не дается.
5. К сожалению, в работе не обсуждается вопрос о взаимодействии полисопряженных полимеров с фталоцианинатами меди и цинка.
6. Работа в еще большей степени выиграла бы, если бы используемые поликислоты были охарактеризованы не только качественно (жесткоцепные, полужесткоцепные и гибкоцепные), но и приведены характеристики гибкости цепей.
7. Рис. 6.1, на котором схематически представлены используемые 2D наноструктуры, в тексте не упоминается

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. Материалы, представленные в диссертации, свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации соискателя. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. Сделанные выводы достаточно аргументированы и находятся в соответствии с существующими теоретическими представлениями. Тема и содержание работы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в формуле специальности пунктам 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 4. В части Межмолекулярные и межцепные взаимодействия; 5. В части Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Основные результаты, полученные диссертантом, опубликованы в 51 статье в рецензируемых научных журналах из списка ВАК и тезисах 64 докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

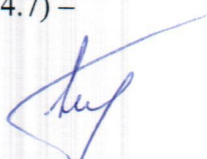
Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских организациях, ведущих работы по созданию перспективных материалов для новых технологий (ИФХЭ РАН, ФИЦ ИХФ РАН, ИНХС РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ИСПМ РАН, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова и др.).

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, объему выполненных исследований диссертационная работа О.Л. Грибковой «Комплексы электропроводящих полимеров с макромолекулярными матрицами как основа многофункциональных материалов с управляемыми свойствами» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и предложены практические результаты в области физической химии и электрохимии полимеров, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. Диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, согласно пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции.

Ее автор Оксана Леонидовна Грибкова заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доклад Грибковой О.Л. и отзыв ведущей организации заслушаны и обсуждены на заседании секции ученого совета ИНХС РАН по физической химии, протокол № 13 от 17 сентября 2026 г.

Главный научный сотрудник лаборатории
химии полисопряженных систем ИНХС РАН
доктор химических наук (02.00.06 (1.4.7) –
Высокомолекулярные соединения,
химические науки, профессор



Карпачёва Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.

т. 7(495) 647-59-27*2-55; e-mail: gpk@ips.ac.ru

Электронная почта ИНХС РАН: tips@ips.ac.ru

Сайт ИНХС РАН: www.ips.ac.ru

Подпись руки Карпачёвой Г.П. удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
доктор химических наук



Ю.В. Костина