

ОТЗЫВ

официального оппонента с.н.с. к.х.н. **Телегиной Людмилы Николаевны** на диссертацию

Крылова Анатолия Анатольевича

«Влияние процессов окисления-восстановления на структуру и геометрию пленок полианилина, политолуидина и полинафтиламина», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Крылова А. А. посвящена исследованию циклических процессов окисления-восстановления в полупроводниковых полимерах методами физико-химического анализа и компьютерного моделирования. Полупроводниковые полимеры получили широкое распространение в последние годы из-за возможности находиться в разных степенях окисления, что может приводить к изменению различных физико-химических свойств. Несомненно, особое место в ряду этих материалов занимает полианилин и родственные ему соединения, которые обладают электрохимической активностью, изменяемой электронной и ионной проводимостью, устойчивостью в агрессивных средах. Было также показано, что под действием электрического тока пленка полианилина способна обратимо изменять свои геометрические размеры. Наличие жестких требований для создания устройств, обладающих актуаторными свойствами, небольшое количество исследований электромеханических свойств в растворах и экспериментального и теоретического изучения структурных аналогов обуславливает актуальность диссертационной работы Крылова А. А. Так как в диссертационной работе решаются задачи не только по созданию электромеханических актуаторов на основе пленок полианилина, политолуидина и полинафтиламина, но и было проведено изучение молекулярных механизмов окислительно-восстановительного механического эффекта, то данное исследование вносит вклад в развития как прикладной, так и фундаментальной физической химии.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи между макроскопическим окислительно-восстановительным эффектом и микроскопическими изменениями в химической структуре полимеров, а также изучению возможности влияния с помощью внешних факторов, таких как природа кислоты-допанта и pH среды, на величину эффекта. Исследование было проведено с использованием комплекса современных экспериментальных методов и квантовохимических расчетов методом теории функционала плотности, что определяет достоверность полученных результатов.

Диссертационная работа построена по классической схеме: введение, три главы, выводы и список литературы из 131 наименования. Общий объем работы составляет 103 страницы, включая 70 рисунков и 4 таблицы.

Во введении дана постановка задачи, обоснована актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, приведена краткая характеристика выполненного исследования.

В первой главе («Полианилин и его структурные аналоги») проведен глубокий анализ источников информации по рассматриваемой проблеме. Проведенный широкий обзор показывает необходимость комплексного исследования полианилина и его родственных соединений как теоретическими методами, так и экспериментальными методами для понимания влияния структурных изменений на физико-химические свойства.

Во второй главе («Экспериментальная часть») приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методы получения пленок полианилина и его структурных аналогов и исследования их электромеханических свойств при воздействии внешних факторов.

Третья глава («Результаты и их обсуждение») посвящена обсуждению и обобщению полученных результатов при выполнении диссертационной работы. Рассматриваются структурные особенности окисленной и восстановленной форм полученных пленок полианилина на платиновых подложках, исследованные методами спектрального и термического анализа. Изменения в надмолекулярном строении при переходе от восстановленной к окисленной форме полианилина, политолуидина и полинафтиламина были изучены методом сканирующей электронной микроскопии, и показано, что наблюдается увеличение размеров структурных элементов для всех полимерных пленок. Проведено детальное изучение электрохимических характеристик полимерных актуаторов методом циклической вольтамперометрии, и обнаружено, что все полученные образцы в процессе электрохимического окисления-восстановления обратимо изменяют свои геометрические размеры. Необходимо отметить, во всех случаях наблюдается линейная зависимость отклонения пленки от величины потенциала. Отмечается, что эффект связан со степенью протонирования полимера и зависит от pH растворов, в непротонированном состоянии изменения геометрии пленок не наблюдается, что было обосновано путем DFT расчетов. Было установлено, что изменения макроскопических размеров пленок при переходе от восстановленной к окисленной форме обусловлено изменением валентных углов C-N-C в процессе окисления-восстановления. Предполагается, что различие поведения полианилина и

полиафтамина связано со стерическими факторами в виде объемного бокового заместителя, влияющими на изменение конформации полиафтамина. Установлено влияние кислотности раствора и химической природы допирующей кислоты на электромеханические свойства полученных устройств. Был обнаружен эффект гистерезиса, заключающийся в отставании электромеханического отклика актуатора при восстановлении. Протекание протонирования полимерных пленок в процессе восстановления объясняет зависимость гистерезиса от pH среды. Исследование влияния природы допанта на электромеханические свойства полианилина и его структурных аналогов неожиданно выявило, что не наблюдается зависимости механического отклика от pK_a допирующей кислоты. Однако при использовании карбоновых кислот в качестве допантов наиболее сильно изменяют геометрические размеры пленок и наблюдается ярко-выраженный механический отклик. Методом теории функционала плотности показано, что усиление эффекта обусловлено образованием сильной водородной связи между анионом-допантом и молекулой полимера помимо электростатического взаимодействия. Отмечается, что при этом происходит уменьшение кристалличности полимеров и увеличение возможности для изменения конформации. Разработаны электрохимические сенсоры на основе полимерных пленок для анализа растворов и воздуха и созданы действующие модели устройств. Показана возможность повторного использования полученных модельных устройств. Таким образом, Крыловым А. А. получены новые как фундаментальные, так и практические результаты, которые необходимы для дальнейшего развития «умных» полимерных материалов и получения современных технологий

В выводах отмечены наиболее важные результаты и выводы, демонстрирующие что все сформулированные во введении задачи были достигнуты. По результатам работы опубликовано 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК. Содержание работы в полной мере отражает сущность проведенных исследований. Результаты проделанной работы отражены в автореферате.

Однако при рассмотрении работы возник ряд вопросов и комментариев:

1. При описании электрохимических экспериментов не объясняется выбор скорости развертки потенциала.
2. Не объясняется, почему не исследовали спектроскопические свойства пленок, выращенных электрохимическим методом.
3. При описании ИК спектров окисленной и восстановленной формы, не обсуждается причина появления полос хинондииминных фрагментов в лейкоэмеральдине. При рассмотрении спектров поглощения никак не отражено, существует ли разница между спектрами окисленной и восстановленной формы.

4. Для политолуидина и полинафтамина не приведено спектральных доказательств образование полимерных пленок данного строения.
5. При изучении электромеханических свойств не понятна замена соляной кислоты на серную при переходе от полианилина к политолуидину и полинафтамину.
6. В диссертации не обсуждается вопрос причины деформации бензольных циклов и величины двухгранных углов при протонировании, а также почему непротонированные формы обладают близкими геометрическими размерами циклов.
7. Не обсуждается причина образования прочных водородных связей между анионами органических кислот и полимерных пленок. Нет понимания того, что было установлено образование водородных связей и их природа экспериментально.
8. Материал работы представлен достаточно сжато и сухо, из-за чего и возникает ряд вопросов, также в тексте присутствуют неудачные термины и формулировки, такие как «окисленность», «депротонированный олигомер», «УФ-видимая спектроскопия», опечатки, в нескольких местах отсутствуют ссылки на литературные источники.

Указанные вопросы носят дискуссионный характер, но не затрагивают существа работы и основных выводов.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановления Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертация полностью отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертант Крылов Анатолий Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник
Лаборатории Механизмов Реакций
ИНЭОС РАН, кандидат химических наук

Телегина Людмила Николаевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: 8(499)135-92-02

E-mail: popova-ln@mail.ru

Подпись Телегиной Л.Н. удостоверяю:
ученый секретарь Ученого Совета ИНЭОС РАН



к.х.н. Гулакова Е. Н.