

Заключение диссертационного совета МГУ.01.01  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Решение диссертационного совета от 9 сентября 2021 г. № 13

О присуждении Фролову Дмитрию Григорьевичу, гражданину Российской Федерации,  
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Влияние структуры сомономера на электрохромные свойства электрохимически активного фрагмента поли (пиридиний) трифлатов и полиаминоамидов» по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения принята к защите диссертационным советом МГУ.01.01 17 июня 2021 г., протокол № 11.

Соискатель Фролов Дмитрий Григорьевич, 1993 года рождения, в 2016 году окончил физический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». В 2020 году Фролов Д.Г. окончил очную аспирантуру кафедры физики полимеров и кристаллов того же ВУЗа.

Соискатель работает руководителем отдела разработки систем для бизнес-анализа в «ООО Такеда фармасьютикалс».

Диссертация выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент Елена Евгеньевна Махаева, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты:

Годовский Дмитрий Юльевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФБГУН «Институт Элементоорганических Соединений РАН»;

Некрасов Александр Александрович, доктор химических наук, заведующий лабораторией электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук;

Карпушкин Евгений Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры коллоидной химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, все по теме диссертации, из них 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в

диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения по физико-математическим наукам.

Перечень основных публикаций:

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Frolov D.G., Petrov M.M., Makhaeva E.E., Keshtov M.L., Khokhlov A.R. (2018). Electrochromic behavior of poly(pyridinium triflates) films: Electrolyte ions influence. *Synthetic Metals*, 239, 29 – 35. Импакт-фактор: 3.286. (Вклад автора 0,6).
2. Frolov D.G., Makhaeva E.E., Keshtov M.L. (2019). Electrochromic behavior of films and «smart windows» prototypes based on  $\pi$ -conjugated and non – conjugated poly(pyridinium triflate)s, *Synthetic Metals*, 248, 14 – 19. Импакт-фактор: 3.286. (Вклад автора 0,8).
3. Frolov D.G., Khorova A.I., Kharitonova E.P., Keshtov M.L., Makhaeva E.E. (2020), Electrochromic behavior of poly(amine-amide) with pendant N-phenylcarbazole and triphenylamine units and its composite with multiwalled carbon nanotubes, *Materials Today Communications*, 25, 101369. Импакт-фактор: 2.678. (Вклад автора 0,7).

На автореферат поступили 2 дополнительных отзыва, оба положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их профессиональной квалификацией и наличием публикаций в области физики высокомолекулярных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании совокупности выполненных автором исследований получены научные результаты и решены научные задачи, имеющие значение для развития физики электрохромных полимеров.

Основные результаты работы:

1. Показано, что структура сомомера оказывает влияние на основные характеристики электрохромных свойств звена 4,4'-(*p*-фенилен)бис (2,6-дифенилпиридиния): оптический контраст, времена окрашивания/обесцвечивания и показатели эффективности окрашивания.
2. Показано, что электрохимические реакции пленок поли(пиридиний) трифлатов (ПВ) в трехэлектродной ячейке лимитируются диффузией ионов: балансирующими противоионами являются катионы фонового электролита. Для всех пленок ПВ с увеличением размера катиона фонового электролита наблюдается увеличение гистерезиса, указывающего на осложнения транспорта зарядов в системе. Относительные изменения электрохимических и электрохромных характеристик пленок ПВ, обусловленные структурой сомомера, сохраняются независимо от используемого фонового электролита.
3. Введение метильных заместителей в полимерную цепь приводит к уменьшению гистерезиса и времен переключения редокс -процессов, увеличению эффективности

окрашивания пленок ПВ с метильными заместителями во всех электролитах, при снижении оптического контраста.

4. ПВ с сопряженными системами  $\pi$ -электронов демонстрируют лучший электрохимический и электрохромный отклик по сравнению с ПВ, содержащим несопряженный сомономер, и при использовании в качестве рабочего электрода в трех электродной ячейке, и в системе прототипа «умного» устройства в качестве катодного компонента.
5. Определены обратимость, последовательность и диапазоны протекания окислительно-восстановительных реакций пленок полиаминоамидов (ПАА1, ПАА2). Показано, что реакции окисления (три для ПАА1 и четыре для ПАА2) наблюдаются для всех электроактивных групп и сопровождаются изменением спектров поглощения. Однако, реакции окисления трифениламина, в пара-положениях которого расположены электроноакцепторные карбонильные группы, являются необратимыми и сопровождаются изменением структуры полимеров. Анализ ИК-спектров полимеров до и после электрохимических процессов показал разрушение амидной и карбозольной групп.
6. Введение бокового заместителя N-дифениламина (ПАА2) приводит к дополнительной обратимой редокс-реакции (пиками окисления/восстановления и изменению спектроэлектрохимических свойств. Пленки ПАА2 демонстрируют многоцветный электрохромизм с ярко выраженным обратимым переключением между слабо-желтым, зеленым, синим цветами, что соответствует трем состояниям окисления, и необратимым переключением на темно-синий цвет при увеличении степени окисления.
7. Пленки ПАА2, содержащие многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), демонстрируют электрохромное поведение аналогичное пленкам ПАА2. При этом показывают уменьшение времени окрашивания для первой электрохимической реакции на и уменьшение времени окрашивания и обесцвечивания для второй редокс-реакции, при потере в небольшой потере в оптическом контрасте для обеих редокс-реакций.

Полученные результаты имеют важное практическое значение. Сравнительный анализ основных характеристик электрохромных свойств ряда полимеров одного класса позволяет определить методы регулирования электрохромных соединений для достижения или улучшения электрохромных характеристик: высокого оптического контраста, многоцветности, малых времен окрашивания и обесцвечивания.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Электрохимические и электрохромные характеристики всех исследованных пленок ПВ в трехэлектродной ячейке лимитируются транспортом катионов; балансирующими противоионами являются катионы фонового электролита.
2. ПВ с сопряженными системами  $\pi$ -электронов демонстрируют лучший электрохимический и электрохромный отклик по сравнению с ПВ, содержащим

несопряженный сомономер как в качестве рабочего электрода в трехэлектродной ячейке, так и в системе прототипа «умного» устройства в качестве катодного компонента.

3. Введение бокового заместителя N-дифениламина (ПАА2) приводит к дополнительной стабильной редокс-реакции и изменению спектроэлектрохимических свойств. Пленки ПАА2 демонстрируют многоцветный электрохромизм с ярко выраженным обратимым переключением между слабо-желтым, зеленым и синим цветом и необратимым переключением на темно-синий цвет.

На заседании 09.09.2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Фролову Дмитрию Григорьевичу ученую степень кандидата физико-математических наук специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 5 докторов наук по специальности 02.00.06 - высокомолекулярные соединения, участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 12, «против» – 0, недействительных голосов – нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.01.01

доктор физико-математических наук, профессор

А.В. Уваров

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.01.01

кандидат физико-математических наук, доцент

Т.В. Лаптинская

09 сентября 2021г.

Подписи А.В. Уварова и Т.В. Лаптинской удостоверяю.

Ученый секретарь физического факультета МГУ, профессор

В.А. Карavaев