

Министерство науки и высшего образования
 Российской Федерации
 Институт нефтехимии и катализа –
 обособленное структурное подразделение
 Федерального государственного бюджетного
 научного учреждения
 Уфимского федерального исследовательского
 центра Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ»

И.о. Директора ИНК УФИЦ РАН,
 профессор РАН
Дьяконов В.А.



и «03 февраля» 2020 г.

450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.
 Тел./факс (347)284-27-50, e-mail: ipc@ipc-ras.ru, ink@anrb.ru

03.02.2020 № 25321-57

На № _____

О Т З Ы В Ведущей организации

**Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
 Федерального государственного бюджетного научного учреждения
 Уфимского федерального исследовательского центра
 Российской академии наук, на диссертационную работу
 Сониной Алины Александровны, выполненную на тему «Кристаллическая
 структура и оптоэлектронные свойства тиофен- и фуран-фениленов»,
 представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
 специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Актуальность. Современное развитие молекулярной электроники стимулирует широкий поиск новых органических материалов, обладающих определенными физико-химическими свойствами, например, повышенной проводимостью, люминесценцией. Среди них известны тиофен- и фуран-фенилены, обладающие высокой подвижностью зарядов и эффективной люминесценцией, что определило их выбор автором диссертационной работы в качестве **объектов исследования**. Также обоснован выбор пространственно регулярных кристаллических фаз исследуемых органических соединений, в которых возможно перекрытие молекулярных орбиталей, способствующих подвижности зарядов. В этой связи установление закономерностей электрофизических свойств тиофен- и фуран-фениленов в зависимости от

молекулярной и кристаллической структуры, безусловно, является **актуальной задачей физической химии и соответствует выбранной автором цели диссертационной работы.**

Научная новизна. В работе осуществлена кристаллизация и методом монокристаллической рентгеновской дифрактометрии установлено 11 кристаллических структур для восьми производных тиюфен- и фуран-фениленов. На примере фуран-фениленов систематически изучено влияние длины цепи сопряжения и заместителей на кристаллическую структуру и оптоэлектронные свойства линейных со-олигомеров. Впервые исследованы твердофазные переходы полиморфных модификаций **CF3-FP5** и **BFMPТ** методом высокотемпературной порошковой дифракции.

Весьма ценной находкой автора является обнаружение нового люминофора *бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен* – **BFMPТ** с эффектом агрегационно-индуцируемой люминесценции с высоким квантовым выходом фотолюминесценции (в монокристаллах ~40%). Вследствие зависимости цвета фотолюминесценции кристаллов **BFMPТ**, контролируемой воздействием внешних стимулов: нагреванием и механическим воздействием, можно полагать, что есть определенные **перспективы и практического использования обнаруженного автором явления.**

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа выполнена в классическом стиле, прекрасно оформлена информативными цветными иллюстрациями, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3, 4), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 175 наименований. Работа изложена на 96 страницах, содержит 60 рисунков и 17 таблиц.

Во введении четко изложена актуальность проводимых исследований, сформулирована цель работы и обозначены задачи для ее достижения, представлена научная новизна и практическая значимость, приведены методология и использованные методы диссертационного исследования, выдвинуты основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации соискателя представляет собой содержательный литературный обзор, в котором рассмотрены имеющиеся в литературе примеры использования линейных сопряженных систем в органической электронике, их кристаллические упаковки и нековалентные взаимодействия, рассмотрена термодинамика и кинетика роста полиморфных модификаций, приведены примеры полиморфных материалов, проявляющих оптоэлектронные свойства, описана работа органических полевых транзисторов, описана взаимосвязь оптических свойств в модели *H*- и *J*-агрегации и молекулярной упаковки монокристаллов. Показано, что в имеющейся до настоящего времени литературе имеется лишь несколько примеров изучения кристаллических структур и оптоэлектронных свойств тиофен-фениленовых со-олигомеров, в то же время фуран-фениленовые со-олигомеры систематически не исследованы.

3.1. В качестве замечания по литературному обзору можно отметить отсутствие заключения по литературному обзору о том, что же сделано предшествующими авторами в направлении диссертационной работы, что им не удалось сделать, и что же предстоит сделать в настоящем исследовании. Вместе с тем, можно выразить полную уверенность, что во время защиты диссертации полноценный ответ будет представлен в докладе автора.

Во второй главе обстоятельно и подробно представлена экспериментальная часть работы, включающая описание методов роста кристаллов исследуемых соединений, использованных методов установления кристаллической структуры соединений, приведены методики вычисления квантового выхода фотолюминесценции монокристаллов с помощью метода интегрирующей сферы и анализа подвижности зарядов на основе органических полевых транзисторов. В работе использовались следующие современные методы исследования: монокристаллическая и высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод интегрирующей сферы. Монокристаллы были получены методом физического парового транспорта (сублимацией в потоке гелия, ФПТ), методом медленного испарения (МИ) и осаждением методом диффузии паров растворителей (МДП). Межмолекулярные взаимодействия проанализированы с помощью программы

Crystal Explorer¹⁷. Подвижность зарядов измерялась на монокристаллических полевых транзисторах в конфигурации с верхним расположением контактов и затвора. Вместе с тем, при описании теоретической интерпретации величины тока насыщения появляется формальный вопрос.

3.2. В качестве замечания по второй главе можно отметить приведенное на странице 43 после формулы 15 заключение, что в «режиме насыщения корень квадратный из тока насыщения прямо пропорционален напряжению затвора (V_g)», но это может быть только в случае $V_{th} = 0$, о чем нигде не отмечено. Возможно, здесь кроется опечатка, и ток истока пропорционален квадрату напряжения истока V_{sd} ? Во всяком случае, здесь необходимо пояснение.

В третьей главе подробно обсуждены проведенные автором эксперименты по росту кристаллов и детально освещены полученные результаты по исследованию кристаллических структур, проанализированы кристаллические структуры с описанием термической стабильности полученных соединений и их полиморфных модификаций. В заключительной **четвертой главе** детально представлены оптоэлектронные свойства исследуемых соединений, что указывает на высокую практическую значимость работы диссертанта.

Диссертация завершается обстоятельным **Заключением**, в котором подведены итоги проведенных исследований в сравнении с предшествующими работами в данной области исследований, где также отражены перспективы **практического применения**. Так, найденные в работе сведения о способах кристаллизации, растворимости, кристаллической структуре, термической стабильности и оптоэлектронных свойствах ряда новых производных тиюфен- и фуран-фениленов могут быть применимы для контроля кристаллической упаковки и свойств других π -сопряженных молекулярных систем - перспективных материалов для светоизлучающих транзисторов и люминофоров, чувствительных к внешним воздействиям.

Достоверность представленных результатов в диссертационной работе не вызывает сомнений и основана на мировом уровне проводимых исследований, важная часть которых внесена в Кембриджскую базу рентгеноструктурных данных. Результаты автора диссертации широко обсуждались на профильных

отечественных и международных конференциях, а также опубликованы в престижных международных высокорейтинговых изданиях.

Основные результаты и выводы четко сформулированы в виде шести пунктов, научно обоснованы и подтверждены экспериментальными данными.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.п. 4-5 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация написана в хорошем научном стиле с использованием принятой терминологии.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме диссертации диссертант имеет 11 научных трудов, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК и включенных в Scopus и Web of Science, и 7 тезисов докладов в сборниках материалах профильных конференций.

Автореферат диссертации хорошо оформлен, содержит необходимое количество экспериментального материала для понимания диссертации и полностью отражает ее содержание.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы. Результаты диссертационной работы могут быть использованы в Федеральном научно-исследовательском центре «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук.

Замечания по диссертационной работе

Кроме высказанных выше замечаний **3.1** и **3.2** по первой и второй главам диссертации следует отметить некоторые недочеты в оформлении.

3.3. Несмотря на хорошее оформление диссертации, при детальном прочтении можно обнаружить опечатки, например, на страницах 16, 21. В таблице 3 (стр. 41) отсутствует ссылки на источники, и неясно, какие данные об уровне энергии приведены, расчетные или экспериментальные?

Вместе с тем, **указанные замечания** относятся скорее к оформлению работы и не снижают высокой научной значимости диссертационной работы.

В целом диссертационная работа Сониной А.А. «Кристаллическая структура и оптоэлектронные свойства тиофен- и фуран-фениленов»,

представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 02.00.04 – физическая химия, оставляет положительное впечатление, выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-исследовательской работой и удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24.09.2013 №842, а соискатель **Сонина Алина Александровна**, заслуживает **присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на семинаре Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН "27" января 2020 г. (Протокол №1).

«Согласен на обработку персональных данных».

Халилов Леонард Мухибович

доктор химических наук, профессор,

заведующий лабораторией структурной химии

Института нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение


Федерального государственного бюджетного научного учреждения

Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН),

450075, РБ, г. Уфа, Пр. Октября, 141.

тел. 8-905-3594137, электронный адрес: khalilovlm@gmail.com

“ 03 ” 02 2020 г.

 **Халилов Л.М.**

Подпись д.х.н, проф. зав. лабораторией **Л.М.Халилова**

«**Заверяю**»

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.

“ 03 ” 02 2020 г.





Карамзина Д.С.