

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу СОНИНОЙ Алины Александровны

«Кристаллическая структура и оптоэлектронные свойства тиофен- и фуран-фениленов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Алины Александровны Сониной представляет законченное научное исследование проблемы «структура-свойства» в области оптоэлектроники органических соединений. Для эффективной работы органических электронных устройств материалы должны сочетать в себе высокую подвижность носителей заряда и люминесцентные свойства. В свою очередь создание таких материалов требует детальное систематическое исследование фундаментальной взаимосвязи структуры со свойствами с целью управлять кристаллической структурой и как следствие – оптоэлектронными свойствами материалов, что и представляет **актуальность** данной работы. Автор провел весь цикл работ от получения монокристаллов 8 соединений до определения их структуры и детальной характеристики оптических и полупроводниковых свойств.

Достоверность результатов, представленных в работе, основывается на высоком уровне проведения исследований. Как специалист в области кристаллографии и рентгеноструктурного анализа могу сказать, что кристаллографическая часть работы сделана безупречно, на современном уровне с использованием оборудования и математического аппарата, стандартных для таких работ. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. По диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, и представлены 7 докладов на международных и отечественных конференциях посвященных материалам для органической электроники и рентгеноструктурному анализу.

Диссертационная работа 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. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения. Работа изложена на 96 страницах, содержит 60 рисунков и 16 таблиц.

В литературном обзоре диссертации представлено современное состояние органической электроники линейно-сопряженных полимеров и со-олигомеров. Кратко изложены результаты более чем 150 публикаций с подробным обзором тех, что относятся к тиофен- и фуран-фениленам, к которым принадлежат соединения исследуемые диссертантом.

Подробно рассмотрены способы упаковки молекул, их классификация, энергетика межмолекулярных взаимодействий, особенности полиморфизма. Кратко описан механизм работы этих материалов в технических устройствах. Между тем к литературному обзору имеются замечания к употребляемым терминам, своеобразным жаргонам, сложившимся в данной области науки. Особенности упаковки сложных по форме органических молекул в сочетании с кристаллографической симметрией были проанализированы еще А.И. Китайгородским в середине прошлого века. Пользуясь иной терминологией, диссертант должен был определить некоторые термины, например «базальная грань», «сопряженный остов», и др. Определения данных терминов нет, как и ссылки на А.И. Китайгородского.

В небольшой по объему главе 2 приведены результаты экспериментальной части работы от получения монокристаллов до их структурных и других характеристик.

В четырех разделах третьей главы сделан анализ полученных рентгеноструктурных данных. Рассмотрены особенности конформации молекул фуран-фениленов при возрастании их длины от 4 до 7 ароматических фрагментов, особенности структур со-олигомера 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола с метильными заместителями в *пара*- и *мета*-положениях терминальных фенилов, структуры трех полиморфных модификаций 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола с трифторметильными заместителями в *пара*-положениях терминальных фенилов и двух полиморфных модификаций бис(4-((9*H*-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена с конформационно-подвижными фрагментами. Так автором было показано, что введение метильных заместителей в 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол способствует наклону длинной оси молекул относительно базальной грани кристаллов, введение трифторметильных заместителей в 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол приводит к увеличению растворимости в органических растворителях, меняя условия кристаллизации удалось получить три полиморфные модификации отличающиеся сдвигом молекул относительно друг друга и наклоном их длинных осей относительно грани с индексами Миллера (100). За исключением одной структуры (BFMPT-I), имеющей только центр симметрии, другие структуры демонстрируют наличие плоскостей скользящего отражения, сокращающих степени свободы в ориентациях молекул (а следовательно, повышающих стабильность структуры) и обеспечивающих более плотную упаковку, что способствует образованию межмолекулярных связей. К сожалению, эти плоскости отсутствуют в описаниях и рисунках структур. Заметим также что основная характеристика кристаллического состояния – элементарная ячейка, необходимый атрибут изображений кристаллических структур также отсутствует на рисунках.

Также выражение: «молекулы ... лежат на центре симметрии» (стр. 45), не корректно, так как именно конформация молекулы, стабилизированная своим локальным центром симметрии, способствует образованию centrosymmetric кристаллической структуры.

В последней главе диссертации обсуждается корреляция оптоэлектронных свойств с геометрией упаковки молекул в полученных соединениях. Спектральные характеристики подтверждают существующее представление об их связи с H- и J-типом агрегации молекул. Автором было показано, что кристаллические структуры с J-типом агрегации (1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензол с метильными заместителями и две полиморфные модификации 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола с трифторметильными заместителями), в которых длинная ось молекул наклонена к базальной грани кристаллов, приводит к повышению квантового выхода фотолюминесценции кристаллов. В то же время изменение наклона молекул в 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензоле с метильными заместителями приводит к увеличению расстояния между соседними молекулами, уменьшая степень перекрывания молекулярных орбиталей, что ухудшает транспортные характеристики изготовленных транзисторов на основе монокристаллов. Соединение бис(4-((9H-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофен с конформационно-подвижными фрагментами является люминофором с изменяемым цветом люминесценции монокристаллов с оранжевого на зеленый при нагревании и механическом воздействии что связано с необратимым фазовым переходом одной полиморфной модификации в другую.

Подводя итог, констатируем, что нет никаких претензий к большому объему ценной фактической информации, полученной в результате работы. Нет сомнений и в достоверности этой информации. Замечания относятся к глубине интерпретации результатов, обусловленные, по-видимому, тем, что диссертант оказался под влиянием сложившихся в соответствующей иностранной научной литературе понятий (кстати, в списке публикаций автора нет ни одной публикации на русском языке).

Указанные замечания не изменяют общей положительной оценки большого объема ценной фактической информации, полученной в результате работы, и не затрагивают основного содержания работы, сформулированных выводов и рекомендаций. Нет сомнений в достоверности этой информации. Автореферат и опубликованные работы содержат основные результаты диссертации.

В результате количественных исследований перспективного класса соединений установлены факторы, обеспечивающие нужные оптоэлектронные свойства, факторы, зависящие от кристаллической структуры, формы молекул и специфики их упаковки. Показана

