

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора Федерального
государственного
бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского Сибирского
отделения Российской академии наук
(ИХКГ СО РАН)
кандидат химических наук С.В. Валиулин



2023 года

Отзыв ведущей организации на диссертацию

Коскина Игоря Павловича

**«Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники»
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия**

Работа Коскина И. П. посвящена применению квантово-химических расчетов для объяснения электрических и оптических эффектов, наблюдавшихся ранее при изучении фуран-фениленовых со-олигомеров. Данные соединения демонстрируют высокий квантовый выход фотолюминесценции и высокую подвижность зарядов, что делает их перспективными в качестве материалов для устройств органической электроники – органических светодиодов и органических транзисторов, в том числе светоизлучающих. Работа сконцентрирована на теоретическом исследовании структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров, а также выявлении зависимости этих свойств от степени аннелирования со-

олигомеров, количества и положения фторных заместителей. Поскольку электрические и оптические свойства изучаемых веществ существенно зависят от их химической структуры, **актуальность** диссертационной работы Коскина И. П. не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы является традиционной. Работа состоит из введения, литературного обзора, описания деталей используемых вычислительных методов, трех глав, посвященных результатам и их обсуждению, выводов, а также списка цитируемой литературы, насчитывающего 160 наименований и приложений. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 11 таблиц и 3 приложения.

Во **введении** предоставлено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, приведены научные положения, выносимые на защиту, продемонстрирована научная и практическая значимость проведенных исследований, отмечен личный вклад соискателя, а также исчерпывающе описаны формы представления работы научному сообществу в виде публикаций статей в научных изданиях и докладов на международных и российских научных конференциях.

Первая глава представляет собой обзор литературы в области физико-химических свойств линейных олигомеров и со-олигомеров на основе фурановых и тиофеновых гетероциклов и возможностей применения этих полупроводниковых материалов в органической электронике. Также изложены общетеоретические основы квантово-химических методов изучения структуры и свойств органических веществ.

Во **второй главе** дано подробное описание применяющихся в работе вычислительных методов квантовой химии, указаны использованные программные пакеты, применявшиеся для квантово-химических вычислений.

В третьей главе проведено сравнительное исследование структурных и оптоэлектронных свойств незамещенных фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола и 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола. На примере этих соединений с помощью анализа приведённого градиента электронной плотности основных и возбужденных состояний продемонстрировано, что увеличение торсионных барьеров при замене тиофенового фрагмента на фурановый происходит за счет увеличения эффективности π -сопряжения. Ценность этого результата для органической электроники состоит в том, что дано объяснение более эффективному транспорту энергии и зарядов в фуран-содержащих олигомерах. Эффективность этих процессов повышается вследствие снижения соответствующих энергий реорганизации в фурановых олигомерах, обусловленного большей торсионной жесткостью фурановых олигомеров за счет π -сопряжения.

Четвертая глава посвящена исследованию зависимости оптоэлектронных и полупроводниковых свойств фторсодержащих производных 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола от степени и мотива фторирования. Показано, что избирательное введение атомов фтора в фуран-фениленовые олигомеры в пара- или мета-положения фенилов приводит к увеличению торсионной жесткости. Введение атомов фтора в орто-положения фенильных фрагментов приводит к снижению торсионной жесткости и потере планарности по причине электростатического отталкивания атомов фтора и кислорода. Также показано, что в ряду исследуемых фторсодержащих производных фуран-фениленов – 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(перфторфенил)фуран) обладает наибольшей подвижностью зарядов, а 5,5'-(перфтор-1,4-фенилен)бис(2-(3,5-дифторфенил)фуран) – наименьшей анизотропией транспорта зарядов. Данные результаты могут быть использованы для целенаправленного дизайна органических полупроводников.

Пятая глава посвящена теоретическому изучению структуры и свойств линейных симметричных сопряженных аннелированных систем, содержащих фурановые и тиофеновые фрагменты. Показано, что аннелирование приводит к снижению энергии реорганизации транспорта зарядов для тиофен-фениленов, что также может быть использовано в дальнейшем для дизайна органических полупроводников.

Данные, представленные в пяти главах работы, а также **результаты и выводы**, сформулированные в завершающей части диссертации, позволяют судить о несомненной **научной новизне и оригинальности работы**. Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывает вопросов.

Результаты работы имеют **практическую значимость** для анализа и интерпретации экспериментальных данных, получаемых при изучении низкомолекулярных органических полупроводниковых соединений и использовании таких соединений в устройствах органической электроники.

Основные результаты работы изложены в трех публикациях в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Материалы диссертации были представлены на международных и российских научных конференциях. Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации.

По тексту и содержанию работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. В литературном обзоре наблюдается непоследовательность в терминологии. Так, например, на стр. 34 диссертации «ring critical point» переводится то как «критическая точка цикла», то как «критическая точка кольца».
2. В литературном обзоре приведены значения подвижности зарядов, экспериментально определенные ранее для ряда органических соединений, но не указано, каким способом они

измерены. Таким образом, из текста диссертации неясно, определены ли они одинаковым способом. Это может быть существенно при количественном сравнении данных величин, поскольку подвижность зарядов в органическом полупроводнике, определенная различными методами, может различаться на порядки.

3. На стр. 23 автореферата в тексте написано, что для тиофен-содержащих соединений энергия реорганизации транспорта зарядов увеличивается при увеличении степени аннелирования, а из рис. 16 автореферата видно, что она уменьшается.
4. В выводе 6 написано, что энергетический зазор между граничными орбиталями уменьшается при аннелировании тиофен-фениленов, а из таблицы 10 видно, что он увеличивается.
5. В ряде случаев расстановка запятых не соответствует нормам русского языка.

Следует отметить, что существенных замечаний по проделанной работе и ее оформлению нет, а отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не умаляют ценности диссертационной работы.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утверждён на научном семинаре лаборатории Химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН (протокол № 1 от 24 мая 2023 года).

Диссертационная работа Коскина Игоря Павловича соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 355 от 21 апреля 2016 года, и является законченной научно-квалификационной работой, в

которой разработана квантово-химическая методика анализа структуры и оптоэлектронных свойств органических молекул, в том числе полисопряженных. Автор диссертации Коскин Игорь Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории химии и физики свободных радикалов ИХКГ СО РАН
профессор РАН, д. ф.-м. н.

Л.В. Кулик



29 мая 2023 года

Адрес: 630090, Новосибирск, Институтская, д. 3

E-mail: chemphy@kinetics.nsc.ru

Телефон: 8-383-333-22-97

Подпись Кулика Л.В. удостоверяю



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
к.ф.-м.н.
Пыряева А.П.