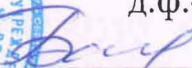


Утверждаю

Директор Федерального
Государственного бюджетного
учреждения науки
Новосибирского института
органической химии
им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения
Российской академии наук
д.ф.-м.н., профессор



 Е.Г. Багрянская

«06» февраля 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

Диссертация **Коскина Игоря Павловича** «Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники» выполнена в Лаборатории органической электроники (ЛОЭ) НИОХ СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Коскин И.П. работал в должности младшего научного сотрудника.

В 2016 г. соискатель окончил бакалавриат факультета естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «химия» и получил квалификацию «химик» и «преподаватель химии».

В 2018 г. соискатель окончил магистратуру факультета естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «химия» и получил квалификацию «магистр».

В 2022 г. соискатель окончил аспирантуру факультета естественных наук Новосибирского государственного университета по специальности «физическая химия» и получил квалификацию «исследователь» и «преподаватель-исследователь».

Тема диссертации утверждена Ученым советом НИОХ СО РАН (протокол от 24 ноября 2020, № 15).

Научный руководитель – к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич, занимает должность зав. лаб. и с.н.с. ЛОЭ НИОХ СО РАН.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании объединенного научного семинара НИОХ СО РАН 3 февраля 2023 года, протокол № 3.

Отзыв рецензента д.х.н. зав. лаборатории электрохимически активных соединений и материалов, в.н.с. Леонида Анатольевича Шундрин на диссертационную работу – положительный.

При обсуждении диссертационной работы на заседании семинара НИОХ СО РАН были заданы следующие вопросы:

1. Насколько важно исследование фтор-содержащих производных фуран-фениленовых со-олигомеров и перспективно ли будет исследование аналогичных соединений с атомами брома и хлора?
2. Как введение атомов фтора в структуру фуран-фениленовых со-олигомеров влияет на их растворимость?
3. Проводилось ли исследование фуран-фениленовых со-олигомеров с несимметричным положением атомов фтора?
4. Насколько корректно сравнение физико-химических свойств соединений с различной степенью аннелирования?
5. Можно ли из выводов диссертационной работы сформулировать требования к дизайну наиболее оптимальных и перспективных соединений для органической электроники?
6. Как изменятся свойства исследованных фторсодержащих фуран-фениленовых со-олигомеров при рассмотрении соединений с меньшим количеством атомов фтора?
7. Представленные квантово-химические расчеты проводились для газовой фазы?
8. Каким образом задавалась стартовая геометрия во время ее оптимизации?
9. Почему при разной энергии реорганизации как фуран- так и тиофен-фениленовый со-олигомер обладают близкой величиной полупроводниковой подвижности?

Присутствовали:

1. зав. лаб., д.ф.-м.н., проф. Багрянская Елена Григорьевна
2. с.н.с., к.х.н. Суслов Евгений Владимирович
3. н.с., к.х.н. Бредихин Роман Андреевич
4. зав. лаб., д.х.н. Шундрин Леонид Анатольевич
5. зав. лаб., к.х.н. Казанцев Максим Сергеевич
6. г.н.с., д.х.н. Зибарев Андрей Викторович
7. с.н.с., к.х.н. Пантелеева Елена Валерьевна
8. с.н.с., к.х.н. Селиванова Галина Аркадьевна

9. с.н.с., к.х.н. Мельникова-Беккер Кристина Сергеевна
10. г.н.с., д.х.н. Малыхин Евгений Васильевич
11. в.н.с., д.х.н. Макаров Александр Юрьевич
12. н.с., к.х.н. Сони́на Алина Александровна
13. с.н.с., к.х.н. Добры́нин Сергей Александрович
14. с.н.с., к.х.н. Оськина Ирина Александровна
15. в.н.с., д.х.н. Багрянская Ирина Юрьевна
16. с.н.с., к.х.н. Мажукин Дмитрий Геннадьевич
17. н.с., к.х.н. Журко Ирина Фридриховна
18. зав. лаб. д.х.н. Меженкова Татьяна Владимировна
19. г.н.с., д.х.н. Тихонов Алексей Яковлевич
20. вед. инж. Синяков Владимир Рейнович
21. в.н.с., д.х.н. Гатиллов Юрий Васильевич
22. г.н.с., д.х.н. Карпов Виктор Михайлович
23. с.н.с., к.х.н. Виноградов Андрей Сергеевич
24. с.н.с., к.х.н. Олейник Ирина Владимировна
25. м.н.с. Куимов Анатолий Дмитриевич
26. м.н.с. Толкачев Егор Дмитриевич
27. м.н.с. Сухов Максим
28. с.н.с., к.х.н. Ваганова Тамара Андреевна
29. с.н.с., к.х.н. Андреев Родион Викторович

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертация Коскина Игоря Павловича «Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники» является самостоятельно выполненной законченной научно-квалификационной работой.

Актуальность темы исследования связана с растущим интересом к сопряженным малым молекулам как перспективным светоизлучающим и полупроводниковым материалам для органической оптоэлектроники. Благодаря гибкости, низкой себестоимости и легкости эти материалы находят широкое применение в таких устройствах, как органические светодиоды (OLED), органические полевые (OFET) и светоизлучающие транзисторы (OLET), а также органические лазеры. Особо выдающиеся характеристики продемонстрированы для таких представителей линейных, малых молекул как α, α' -олиготиофены, α, α' -олигофураны, олигофениленвинилены, тиофен- и фуран-фениленовые со-олигомеры благодаря востребованному сочетанию

двух важных для органической электроники, но трудносовместимых свойств: высокого квантового выхода люминесценции и высокой эффективности транспорта зарядов.

Отличительной чертой линейных сопряженных малых молекул является широкий спектр физико-химических и структурных модификаций для тонкой настройки их свойств: вариация длины цепи сопряжения, взаимного расположения и вида гетероциклов, введение заместителей. В связи с большой вариативностью, в исследовании новых и перспективных представителей этого класса соединений большой интерес представляет квантово-химическое изучение физико-химических свойств различных классов таких соединений с целью установить взаимосвязь между структурой и свойствами. Предпочтительным способом исследования является теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) благодаря оптимальному соотношению между качеством и «стоимостью» расчетов. Кроме того, квантово-химические методы позволяют рассчитать и визуализировать микроскопические свойства исследуемых молекул, исследование которых недоступно при помощи иных методов. В связи с этим, теоретическое изучение взаимосвязи между структурой и свойствами линейных сопряженных малых молекул является перспективной и важной задачей для органической оптоэлектроники.

Цель диссертационной работы: квантово-химическое исследование структурных, физико-химических, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров и их производных для органической оптоэлектроники.

Научная новизна и теоретическая значимость.

В результате теоретического изучения свойств фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров автором диссертации установлено, что большая торсионная жесткость фуран-фениленовых со-олигомеров связана с большей степенью сопряжения через фурановый фрагмент за счет его меньшей ароматичности. Впервые проведено моделирование нековалентных взаимодействий при помощи усеченного градиента плотности в возбужденном S_{1T} состоянии. Показано, что при избирательном введении атомов фтора в фуран-фениленовые со-олигомеры возможно оптимизировать оптоэлектронные и структурные характеристики. Показано влияние аннелирования тиофен- и фуран-фениленовых со-олигомеров на ряд их свойств: энергию реорганизации, потенциал ионизации, сродство к электрону, поляризуемость. Показаны зависимости между структурой и свойствами

линейных сопряженных малых молекул. Проведенное теоретическое исследование со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Практическая значимость работы

Проведенное теоретическое исследование фуран-фениленовых со-олигомеров востребовано как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Показанные зависимости между структурой и свойствами исследованных линейных, сопряженных малых молекул могут быть использованы в дальнейшем для направленного молекулярного дизайна перспективных светоизлучающих и полупроводниковых материалов для органической оптоэлектроники.

Методология и методы исследования.

В настоящей научно-квалификационной работе в качестве основного метода исследований применялись вычислительные, квантово-химические подходы, а именно теория функционала плотности с применением различных функционалов и базисных наборов. Для анализа возбужденных состояний применялась динамическая теория функционала плотности, в некоторых случаях с использованием приближения Тамма-Данкова. Последующий анализ нековалентных взаимодействий проводился при помощи теории атомов в молекулах Бейдера, усеченного градиента плотности и поверхностей Хиршфельда. Степень сопряжения анализировалась при помощи индексов порядка связи по Вибергу.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение торсионной жесткости при замене тиофенового гетероцикла на фурановый в структуре 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола. Преимущественное влияние большей эффективности сопряжения через фурановый фрагмент на торсионные барьеры.
2. Механизм тушения флюоресценции через пересечение состояний S_1 и T_3 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола.
3. Влияние избирательного введения атомов фтора в структуру 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола на оптоэлектронные свойства.
4. Влияние аннелирования на свойства фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность результатов исследований, представленных в настоящей квалификационной работе, обусловлена использованием современных вычислительных моделей и методов и согласованностью с экспериментальными данными; новизна, значимость и признание научным сообществом результатов подтверждается наличием публикаций в престижных международных, рецензируемых журналах и докладов на международных конференциях.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике НИОХ СО РАН, а также в лабораториях других научных организаций: Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ИХКГ СО РАН им. В.В. Воеводского, ИНХ СО РАН им. А. В. Николаева, МГУ им. М. В. Ломоносова, СПбГУ.

Полнота опубликования результатов

По теме диссертации опубликованы 3 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science, результаты работ широко представлены на международных и отечественных профильных конференциях.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. **Koskin I. P.**, Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. Way to Highly Emissive Materials: Increase of Rigidity by Introduction of a Furan Moiety in Co-Oligomers // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Т. 121, № 42. – С. 23359-23369. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b08305.
2. **Koskin I. P.**, Mostovich E. A., Benassi E., Kazantsev M. S. A quantitative topological descriptor for linear co-oligomer fusion // *Chemical Communications*. – 2018. – Т. 54, № 52. – С. 7235-7238. DOI: 10.1039/C8CC03156H.
3. **Koskin I. P.**, Becker C. S., Sonina A. A., Trukhanov V. A., Shumilov N. A., Kuimov A. D., Zhuravleva Y. S., Kiseleva Y. O., Shundrina I. K., Sherin P. S., Paraschuk D. Y., Kazantsev M. S. Selectively Fluorinated Furan-Phenylene Co-Oligomers Pave the Way to Bright Ambipolar Light-Emitting Electronic Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2021. – Т. 31, № 48. – С. 2104638.

Список тезисов автора по теме диссертации:

1. **Koskin I.P.**, Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Way to highly emissive materials: increase of rigidity by introduction of a furan moiety in co-

- oligomers // 4th International Fall School on Organic Electronics. 16 - 20 сентября 2018 г. – Московская область, 2018 (стендовый доклад).
2. **Koskin I.P.**, Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Quantitative Topological Descriptor for Linear Co-oligomers Fusion // 5th International Fall School on Organic Electronics, 15 - 20 сентября 2019 г. – Московская область, 2019 (устный доклад).
 3. **Koskin I.P.**, Mostovich E.A., Benassi E., Kazantsev M.S. Quantitative Topological Descriptor for Linear Co-oligomers Fusion // International conference ORGEL-2019, 23 - 29 сентября 2019 г. – Новосибирск, 2019 (устный доклад).
 4. **Koskin I.P.**, Sonina A.A., Kuimov A.D., Kazantsev M.S. Furan-Phenylene Co-Oligomers: Theoretical Modelling Paves Way for the Molecular Smart-Design // 7th International Fall School on Organic Electronics, 13 - 16 сентября 2021 г. – Московская область, 2021 (устный доклад).

Личный вклад автора

Автор настоящей диссертации, Коскин И.П., принимал непосредственное участие в постановке целей и задач научной работы, в подборе теоретических методов и проведении исследования, в обсуждении результатов и в подготовке научных публикаций по теме работы. Исследуемые соединения были синтезированы Мостовичем Е.А., Францевой Е.С., Киселевой Ю.О., Мельниковой-Беккер К.С. Оптические и полупроводниковые свойства были изучены Казанцевым М.С., Шумиловым Н.А. и Куимовым А.Д. Данные рентгеноструктурного анализа были получены Сониной А.А. Все представленные данные квантово-химического моделирования получены автором настоящей научно-квалификационной работы. Диссертация выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в НИОХ СО РАН в рамках государственного задания «Фундаментальные основы создания органических материалов для оптоэлектроники» (2019-2022 гг.) и при финансовой поддержке гранта РНФ «Со-кристаллизация как эффективный инструмент контроля оптоэлектронных свойств органических светоизлучающих полупроводников» 20-73-10090 (руководитель к.х.н. М.С. Казанцев).

Соответствие формуле специальности

Диссертация соответствует пункту 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных

характеристик» и пункту 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

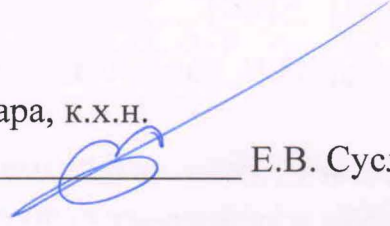
Диссертация "Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники" Коскина Игоря Павловича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заключение принято на заседании объединенного научного семинара Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук 3 февраля 2022 года. Присутствовало на заседании 29 чел.


Результаты голосования:

«за» – 29 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.,
протокол № 3 от 3 февраля 2023 г.

Председатель объединенного научного семинара, к.х.н.


Е.В. Суслов

Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н.


Р.А. Бредихин

