

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 15 июня 2023 г. № 15

О присуждении Коскину Игорю Павловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Теоретическое изучение фуран-фениленовых со-олигомеров как перспективных материалов для органической электроники» по специальности 1.4.4. – Физическая химия принята к защите 05 апреля 2023 года (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр.1, приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Коскин Игорь Павлович, 14 сентября 1994 года рождения.

В 2012 г. соискатель поступил на факультет естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «химия», который окончил в 2018 г. и получил квалификацию «Магистр».

В 2022 г. соискатель окончил аспирантуру факультета естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «физическая химия» и получил квалификацию «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Диссертация выполнена** в Лаборатории органической электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, Казанцев Максим Сергеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Лаборатория органической электроники, заведующий лабораторией.

**Официальные оппоненты:**

Козлова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующая лабораторией Физической химии конденсированных сред.

Новаковская Юлия Вадимовна, доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Валиулиным Сергеем Владимировичем, кандидатом химических наук,

заместителем директора ИХКГ СО РАН (заключение составлено Куликом Леонидом Викторовичем, доктором физико-математических наук, профессором РАН, ведущим научным сотрудником Лаборатории физики свободных радикалов) указала, что диссертационная работа Коскина Игоря Павловича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Коскин Игорь Павлович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Полученные результаты диссертационной работы Коскина И.П. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области органической электроники, органической и физической химии: 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.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК. Работы по теме диссертации включают 3 статьи в журналах 1 квартиля. Диссертационное исследование представлено на 4 Всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

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.

На диссертацию и автореферат **поступили отзывы от:**

1. Деминой Надежды Сергеевны, к.х.н., научного сотрудника лаборатории перспективных органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук и Вербицкого Егора Владимировича, д.х.н, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.
2. Комолова Алексея Сергеевича, д.ф.-м.н., профессора кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета.
3. Борщева Олега Валентиновича, д.х.н., ведущего научного сотрудника, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Еникополова Российской академии наук.

**Все отзывы положительные.**

В отзывах указывается, что диссертационная работа Коскина И.П. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе вычислительно исследованы различные замещенные и аннелированные фуран-фениленовые со-олигомеры и их тиофен-содержащие аналоги, показаны факторы, оказывающие влияющие на их оптоэлектронные свойства, предложены пути дальнейшего направления в поиске перспективных  $\pi$ -сопряженных материалов для органической электроники. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук специальности 1.4.4. – Физическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Следует употреблять термин «двугранный угол» вместо «двухгранного угла».
2. На стр. 17, по-видимому, возникла путаница в двугранных углах. Так, автор отмечает, что введение атомов фтора в *орто*-положение бензольного кольца фуран-фениленовых со-олигомеров приводит к уменьшению торсионных барьеров для фторсодержащих соединений  $FP_F5$  (двугранный угол  $\phi_1$ ) и  $F5-FP5$  (двугранный угол  $\phi_2$ ) хотя из рисунков 1, 8 и 9 следует, что имеется ввиду угол  $\phi_2$  для соединения  $F5-FP5$  и угол  $\phi_1$  для соединения  $FP_F5$ .
3. После ознакомления с авторефератом осталось неясным, почему из рассмотрения фторсодержащих производных фуран-фениленов были исключены неперфторированные по центральному кольцу аналоги соединений  $F1-FP_F5$  и  $F2-FP_F5$ ? По представленным в работе данным, можно предположить, что именно такая структура соединений могла бы быть выигрышной (отсутствие электростатических взаимодействий  $F\dots O$ , увеличение торсионных барьеров для двугранных углов и т.д.)
4. Многие из структур, исследованных в последней главе, уже получены и описаны в литературе. Насколько полученные результаты соотносятся с реальными свойствами синтезированных аннелированных молекул?

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что д.ф.-м.н., Новаковская Ю.В. и д.ф.-м.н. Козлова С.Г. являются ведущими специалистами в области физической и квантовой химии, в том числе в сфере вычислительного моделирования свойств соединений в различных состояниях с применением теории функционала плотности. Выбор ведущей организации обоснован тем, что в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, проводятся исследования как в области органической электроники, так и всестороннее квантово-химическое моделирование различных физико-химических свойств органических и неорганических соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** новые принципы молекулярного дизайна линейных  $\pi$ -сопряженных фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров; **доказана** взаимосвязь между процессом тушения фотолюминесценции фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров с их торсионной жесткостью, а также ее положительное влияние как на оптоэлектронные, так и на полупроводниковые свойства линейных  $\pi$ -сопряженных молекул; **установлено**, что селективное введение атомов фтора в структуру фуран-фениленовых со-олигомеров позволяет получить соединения с увеличенной торсионной жесткостью и улучшенным транспортом зарядов за счет меньшей энергии реорганизации; **предложены** фторсодержащие производные незамещенного фуран-фениленового со-олигомера, обладающие наилучшими полупроводниковыми свойствами, а также дальнейшие пути модификации фторсодержащих фуран-фениленов; **исследовано** влияние последовательного, симметричного аннелирования ароматических циклов фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров на их оптоэлектронные, структурные свойства и транспорт зарядов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**доказано**, что совокупность результатов исследования вносит фундаментальный вклад в решение актуальной проблемы разработки перспективных линейных органических  $\pi$ -сопряженных молекул с улучшенными структурными, оптоэлектронными свойствами и эффективным транспортом зарядов методами молекулярного дизайна, **изложены** результаты квантово-химического исследования структурных, оптических и полупроводниковых свойств фуран- и тиюфен-фениленовых со-олигомеров и их производных, **установлено**, что увеличение торсионной жесткости и селективное введение атомов фтора в структуру линейных органических  $\pi$ -сопряженных молекул позволяет добиться улучшения структурных, оптоэлектронных свойств и увеличения эффективности транспорта зарядов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**определены** перспективные пути дальнейшей структурной модификации фуран-фениленовых со-олигомеров, позволяющие получить новые соединения для органической электроники с улучшенными свойствами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для вычислительного моделирования структурных и оптоэлектронных свойств были использованы современные и хорошо себя зарекомендовавшие методы квантовой химии: теория функционала плотности, приведенный градиент электронной плотности, теория атомов в молекулах Бейдера, теория Маркуса; данные, полученные теоретически в диссертационной работе, в случаях, где такое сравнение применимо, согласуются с полученными ранее экспериментальными данными из литературных источников;

**теория построена** на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

**идея базируется** на анализе большого числа публикаций, посвященных принципам молекулярного дизайна линейных, органических  $\pi$ -сопряженных молекул, квантово-химическому моделированию их свойств, что представлено

в литературном обзоре; использованы современные и верифицированные квантово-химические методы, которые соответствуют решаемым задачам; установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**Личный вклад соискателя состоит** в выборе методик и образцов для исследования, проведении теоретических, квантово-механических расчетов, обработке результатов, выявлении закономерностей и корреляций полученных расчетных данных со структурой исследованных соединений, верификации полученных расчетных данных относительно доступных экспериментальных данных.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Было показано, что образование водородных связей между кислородом и водородом в фуран-фениленах и с серой и водородом в тиофен-фениленах не влияют на торсионную жесткость, хотя общепринято, что водородные связи между серой и водородом – слабые, а между фураном и водородом – более сильные. Наблюдаемый эффект происходит из-за неблагоприятной геометрии?
2. Получены ли представленные расчетные данные о подвижности зарядов с учетом того, что молекула может и не переносить эти заряды, а, например, релаксировать из синглетного состояния с эмиссией света или переходить из синглетного состояния в триплетное?
3. В качестве одного из параметров, влияющих на торсионную жесткость, назывался порядок связи между ароматическими циклами. Рассчитывался ли порядок связи только для основной, стационарной геометрии? Если да – возможно ли, что именно депланаризация приводит к снижению порядка связи, а не меньшая эффективность сопряжения?
4. Какие рекомендации вы можете дать для получения новых фтор-содержащих фуран-фениленов?



5. Как изменятся свойства рассматриваемых фтор-содержащих фуран-фениленов при несимметричном введении атомов фтора в центральный фрагмент?
6. Как представленные расчеты согласуются с экспериментальными данными?
7. Учитывались ли при расчете разницы энергии Гиббса (для транспорта зарядов), потенциала ионизации, сродства к электрону и энергий вертикально возбужденных синглетных и триплетных состояний энергии нулевых колебаний?
8. Каким образом рассчитывались величины «безразмерных смещений» при моделировании вибронного разложения спектра поглощения?
9. Насколько применимы оценки вращательных барьеров к состоянию молекул в кристаллах и пленках?

Соискатель Коскин И.П. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Подобные водородные связи могут образовываться, но в случае рассматриваемых соединений это сопряжено со стерическим затруднением – замыканием пятичленного цикла. Области отталкивания, наблюдаемые на изоповерхностях приведенного градиента электронной плотности, соответствуют упомянутому стерическому затруднению.
2. Насколько мне известно, подобные эффекты не наблюдаются для исследованных в данной работе соединений. В связи с этим их моделирование не проводилось, предпочтение было отдано расчетному методу, позволяющему провести быстрый скрининг исследованных соединений.
3. Фуран-фениленовый со-олигомер уже является планарным в основном состоянии: для него подобный эффект осуществляться не может. Величина порядка связи между ароматическими фрагментами тиофен-фениленового со-олигомера рассчитывалась как для основного непланарного состояния, так и для нестационарного планарного. В обоих случаях порядок связи ниже, чем для фуран-содержащего аналога, что позволяет сделать вывод о том, что

понижение порядка связи происходит не только из-за потери планарности, но и из-за понижения эффективности сопряжения.

4. Для получения соединений с большим квантовым выходом фотолюминесценции в растворах, следует получать соединения с наибольшей торсионной жесткостью и избегать структурных модификаций, которые ее снижают, например, введение атомов фтора в положения близкие к кислороду: *орто*-положение по отношению к фурановому фрагменту или перфторирование фениленовых фрагментов. Таким образом, большой интерес представляют соединения с селективным введением атомов фтора, например, в *пара*- и *мета*-положения за счет их возросшей торсионной жесткости. Дальнейшим направлением развития этой работы являются соединения, где атомы фтора введены в 2,5-положения центрального фениленового фрагмента. Для подобных соединений наблюдается дальнейшее увеличение торсионной жесткости.

Из части диссертационной работы, посвященной исследованию подвижности зарядов, нельзя сформулировать далеко идущие выводы по причине сложности и многогранности этого процесса. Однако можно выделить наиболее перспективные соединения среди уже исследованных соединений. Это соединение с перфторированными центральным и концевыми фениленовыми фрагментами, которое обладает наивысшей подвижностью зарядов, а также соединение с атомами фтора в *мета*-положениях концевых фенильных фрагментов, которое обладает наименьшей анизотропией подвижности.

5. Есть все основания полагать, что соединения с несимметричными заместителями не будут формировать монокристаллов – это является неоднократно экспериментально установленным принципом молекулярного дизайна линейных  $\pi$ -сопряженных молекул. Именно поэтому все рассмотренные в представленной работе соединения являются центрально симметричными. Соединения, которые не образуют монокристаллы, чаще всего малоперспективны в органической электронике ввиду неудачной морфологии, а

потому и их теоретическое исследование также не представляет большого интереса.

6. Во всех случаях, где сравнение между экспериментальными и расчетными данными корректно, наблюдается либо прямая сходимость (совпадают значения измеряемых и расчетных величин: оптические свойства, колебания в инфракрасном диапазоне), либо косвенная (совпадают закономерности и зависимости: взаимосвязь торсионной жесткости и тонкой структуры спектров поглощения, зависимость подвижности зарядов от введения атомов фтора). Отклонения расчетных величин подвижности зарядов от экспериментальных связаны с тем, что на свойства реального объекта измерений – полевого транзистора, влияет не только подвижность зарядов в кристалле, но и эффекты, связанные с морфологией самого устройства: эффекты на интерфейсе электрод-кристалл и сопутствующая инжекция зарядов, направление электродов относительно кристаллических осей, материалы электрода, подложки и изолятора и тому подобное.

7. Движущая сила транспорта зарядов – разница между энергиями Гиббса двух сайтов в основных состояниях рассчитывается только в том случае, если сайты являются разными молекулами. В противном случае  $\Delta G = 0$  так как перенос заряда происходит между одинаковыми молекулами. Во всех остальных случаях энергии нулевых колебаний не учитывались.

8. Величина безразмерного смещения представляет собой сумму норм векторов смещения нормальных колебаний, поделенных на величину приведенной массы пары атомов для каждого соответствующего нормального колебания.

9. В структуре кристалла главенствующую роль играют эффекты окружения – энергия таких взаимодействий как минимум на порядок превосходит величину торсионной жесткости. Однако, хорошо известно, что перенос заряда в органических полупроводниках осуществляется в поверхностном слое, где соответствующие крутильные колебания не столь

затруднены. Таким образом, торсионная жесткость, хотя и косвенно, но все же оказывает влияния на перенос зарядов.

На заседании 15 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области вычислительного моделирования структурных и оптоэлектронных свойств линейных  $\pi$ -сопряженных фуран- и тиофен-фениленовых со-олигомеров, позволяющих сформулировать принципы и направления молекулярного дизайна линейных органических  $\pi$ -сопряженных молекул с улучшенными структурными, оптоэлектронными свойствами и эффективным транспортом зарядов, вносящие значительный фундаментальный вклад в развитие физической химии и органической электроники присудить Коскину И.П. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя

Диссертационного совета 24.1.161.01.

д.х.н.



Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь

Диссертационного совета 24.1.61.01

к.х.н.

Ольшешевская Валентина Антоновна

15 июня 2023 г.