

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского Сибирского отделения
Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
доктор химических наук, доцент

А.А. Онинчук



« 2 » 2024 года

Отзыв ведущей организации на диссертацию

Казанцева Максима Сергеевича

**«Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов
сопряженных гетероарилен-содержащих соолигомеров и сокристаллов аренов для
органической оптоэлектроники»
на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 —
физическая химия**

Диссертационная работа Казанцева М.С. посвящена изучению закономерностей связи структуры органических сопряженных малых молекул, кристаллических материалов на их основе, способа получения с их термическими, электрохимическими, физико-химическими, оптическими и полупроводниковыми характеристиками для разработки принципов дизайна функциональных материалов для органической оптоэлектроники. Линейные сопряженные гетероарилен-содержащие соолигомеры и арены выступают одними из перспективных органических материалов для использования в таких устройствах, как, например, органические полевые транзисторы, органические светотранзисторы, лазеры с оптической и электрической накачкой. Данные устройства являются одними из интенсивно-развивающихся в настоящее время в органической электронике и представляют научный и коммерческий интерес. Однако, правила дизайна и синтеза подобных материалов в настоящее время достаточно размыты и не позволяют целенаправленно получить функциональные материалы с необходимыми свойствами. В связи с этим **актуальность, научная и практическая**

значимость докторской диссертации Казанцева М.С. не вызывают сомнений. Необходимо отметить комплексность и мультисциплинарность представленной диссертационной работы. Казанцевым М.С. был поставлен ряд взаимодополняющих научных **задач**, в частности, исследование физико-химических свойств серии сопряженных малых молекул, перспективных для органической оптоэлектроники, разработка новых, инновационных, подходов для кристаллизации и получения функциональных материалов на основе данных соединений, установление молекулярной и кристаллической структуры серии соединений, изучение функциональных характеристик полученных материалов, в частности – фотолюминесценции, электрических и механических свойств, и, наконец, выявление закономерностей связи структуры со свойствами, что позволило сформировать некие рекомендации для получения органических светоизлучающих полупроводников. Таким образом, все сформулированные соискателем **задачи**, на решение которых направлено исследование, полностью охватывают весь спектр научных проблем и полученных результатов диссертационной работы. **Положения, выносимые на защиту** сформулированы вполне конкретно и соответствуют содержанию и выводам работы.

Согласно паспорту **специальности 1.4.4 «физическая химия»** представленная диссертационная работа соответствует пункту 1) «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и пункту 12 «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов».

Публикации. Основные результаты диссертационной работы Казанцева М.С. изложены в 20-ти статьях в авторитетных рецензируемых международных журналах, индексируемых в системах Web of Science и Scopus. Кроме того, материалы диссертации были неоднократно представлены соискателем на международных и российских научных конференциях, в том числе в виде пленарных докладов и лекций.

Структура диссертационной работы является классической. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментальных и вычислительных методик (глава 2), результатов и их обсуждения (главы 3–8), выводов, а также списка цитируемой литературы, насчитывающего 332 наименования. Работа изложена на 300 страницах машинописного текста, содержит 196 рисунков, 24 таблицы. Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации и позволяет в полной мере ознакомиться с ключевыми результатами и положениями.

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

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, который построен логично и содержит разделы посвященные, как органическим полупроводниковым устройствам – полевым транзисторам и светотранзисторам, так и химическим и физико-химическим аспектам формирования новых материалов для данных устройств. Необходимо отметить, что литературный обзор затрагивает основные проблемы, существующие в данной области, и позволяет читателю ознакомиться с современным состоянием исследований. В обзоре представлено описание материалов, используемых в светоизлучающих устройствах, классификации типов их кристаллических упаковок, рассмотрены характеристики, в частности оптические и физико-химические, сопряженных материалов, а также методы и подходы к кристаллизации соединений, как «ex situ», так и на подложках.

Во **второй главе** диссертационной работы представлены используемые в работе материалы и методы. Большая часть исследуемых материалов являются новыми и были синтезированы в ходе совместной работы соискателя и соавторов (в НИОХ СО РАН и в ИСПМ РАН), кроме того, часть соединений являются коммерчески-доступными. Далее в данной главе представлены физико-химические и физические методики, используемые в работе. Хочется отметить комплексность и междисциплинарность проведенных соискателем и соавторами исследований. Все соединения и материалы были детально охарактеризованы комплексом физико-химических методов, начиная от электрохимического и термического анализа, оптической спектроскопии, рентгеновской дифракции и заканчивая электрофизическими измерениями. Используемые методики адекватно описаны, что позволяет при необходимости воспроизвести проделанные эксперименты.

В **третьей главе** диссертационной работы представлены результаты исследования кристаллической структуры и полупроводниковых свойств серии тиофен-фениленовых соолигомеров (ТФСО). Необходимо отметить, что тиофен-фенилены являются одними из наиболее перспективных светоизлучающих полупроводниковых материалов, однако литературные данные по замещенным производным этих

соединений к началу выполнения диссертационной работы были весьма ограниченными. Соискателем с соавторами были получены кристаллические пленки тиофен-фениленов и исследованы их электрофизические характеристики в органических полевых транзисторах с верхним затвором, которые были впервые изготовлены и изучены в данной работе на основе кристаллов ТФСО. На основе полученных данных было показано, что подвижность носителей заряда в кристаллах тиофен-фениленов, полученных как из раствора, так и из пара, составляет $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и не коррелирует с количеством сопряженных фрагментов и наличием концевых заместителей. Также в работе были получены и детально изучены монокристаллы тиофен-фениленового соолигомера, сочетающие полупроводниковые, люминесцентные свойства и механическую гибкость. Такие материалы являются чрезвычайно востребованными для производства гибких, стрессоустойчивых и растяжимых устройств. Полученные в работе монокристаллы имели подвижность носителей заряда на уровне лучших кристаллических образцов ТФСО, квантовый выход фотолюминесценции $\sim 17\%$, а максимальная деформация материала оценивалась, как 5% . Таким образом, полученные результаты являются значительным вкладом в изучение возможностей использования тиофен-фениленовых соолигомеров в качестве органических светоизлучающих полупроводниковых материалов.

Четвертая глава посвящена исследованию производных флуоренилидена. Такие соединения имеют отличительное свойство – усиление люминесценции в агрегированном состоянии, квантовый выход фотолюминесценции кристаллов достигал 40% . В работе были получены полиморфные кристаллы бис(4-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)фенил)тиофена, имеющие различную морфологию и спектр фотолюминесценции. Обнаружено, что при термическом и механическом воздействии на кристаллические образцы происходит фазовый переход, что приводит к изменению структуры и спектра фотолюминесценции. Отличительной особенностью исследуемых материалов является механизм процесса – с помощью рентгеноструктурного анализа в сочетании с квантовохимическими расчетами показано, что основной вклад обусловлен изменением молекулярной конформации, а не эффектом кристаллического окружения.

Следующие разделы четвертой главы посвящены исследованию эффекта химической модификации производных путем введения алкильных заместителей и замены атома углерода на азот. Было показано, что введение этильных и октильных групп приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий, что негативно сказывается на оптических характеристиках кристаллов. Для производного на основе 2-

((9Н-флуорен-9-илиден)метил)пиридинового структурного фрагмента обнаружен редкий эффект – обратимый механофлуорохромизм, что представляет большой интерес для органической фотоники и сенсорики. Показано, что основной причиной изменения цвета фотолюминесценции также является изменение конформации молекул.

Пятая глава диссертационной работы посвящена изучению фуран-фениленовых соолигомеров (ФФСО). Производные фурана имеют ряд преимуществ по сравнению с тиафеновыми аналогами, в частности большую растворимость, большую торсионную жесткость и большую эффективность люминесценции. Соискателем были исследованы фуран-фенилены с различной длиной цепи сопряжения от 4 до 6 ароматических фрагментов. Установлено, что при увеличении длины цепи сопряжения наблюдается снижение энергетического зазора, в большей степени за счет снижения энергии низшей вакантной молекулярной орбитали. В серии фуран-фениленовых соолигомеров выявлено, что подвижность зарядов для кристаллов исследуемых соединений находится на уровне $0.4 \text{ см}^2/\text{Вс}$ и не показывает существенной зависимости от количества сопряженных фрагментов. Квантовый выход фотолюминесценции для серии исследуемых монокристаллов составлял 45-70%. В этой главе также представлены результаты детального исследования молекулярной геометрии и торсионных барьеров для фуран- и тиафен-фениленового соолигомеров. Установлено, что основным фактором, определяющим большую величину барьера для фуранового соединения, является большая эффективность сопряжения.

Шестая глава диссертационной работы посвящена исследованию влияния концевых заместителей, в частности, метильных, трифторметильных групп и атомов фтора, на структурные особенности и оптоэлектронные свойства 1,4-бис(5-фенилфуран-2-ил)бензола. Показано, что введение даже небольших заместителей, например, метильных групп, приводит к существенному изменению кристаллической упаковки. В частности, при введении заместителей наблюдается наклон длинных осей молекул относительно главной грани кристалла, что приводит к усилению фотолюминесценции и снижению подвижности зарядов. Для соединения с трифторметильными заместителями, благодаря разнообразию межмолекулярных взаимодействий, было получено три полиморфные модификации, отличающиеся взаимным расположением молекул, внешней формой кристалла и параметрами фотолюминесценции. Значительная часть этой главы диссертации посвящена результатам исследования фтор-содержащих фуран-фениленов. Соискателю с соавторами впервые удалось получить электрон-проводящие и амбиполярные светоизлучающие полупроводниковые

материалы на основе фуран-содержащих сопряженных малых молекул. Установлено влияние положения и количества заместителей на структурные, электронные, оптические и электрические характеристики фтор-содержащих фуран-фениленовых соолигомеров. Одним из наиболее «ярких» достижений, полученных в работе, является демонстрация первого амбиполярного светоизлучающего транзистора с графитовыми электродами, что открывает перспективы использования подобного рода соединений в органической оптоэлектронике.

Последующие главы диссертационной работы посвящены разработке и использованию супрамолекулярных эффектов для контроля кристаллической структуры, фазового состава и функциональных свойств материалов.

В частности, в **седьмой главе** диссертационной работы описано исследование молекулярного допирования органических светоизлучающих полупроводников. Соискателем был показан значительный эффект молекулярного допирования кристаллов фуран-фениленового соолигомера, наблюдаемый уже при очень низких концентрациях допанта, установлено оптимальное содержание примеси для получения наилучших характеристик – эффективной люминесценции и транспорта зарядов. Использование данного подхода позволило разработать новый принцип дизайна органических светоизлучающих полупроводников – с использованием комбинации ариленовых и виниленовых фрагментов. Получение образцов 1,2-бис(5-(4-октилфенил)тиофен-2-ил)этена с помощью различных синтетических последовательностей позволяет получить как чистый, так и допированный образцы, а их последующее смешивание дает возможность настройки спектра и квантового выхода люминесценции. Одной из нерешенных проблем в области дизайна допированных светоизлучающих органических полупроводников выступал вопрос о совместимости различных материалов матрицы и допанта. В ходе диссертационной работы Казанцевым М.С. с соавторами удалось продвинуться в решении данной проблемы и разработать рекомендации по дизайну новых высокоэффективных органических светоизлучающих полупроводниковых материалов.

Заключительная **восьмая глава** диссертационной работы посвящена разработке и исследованию нового метода кристаллизации органических полупроводников – кристаллизации в присутствии добавок. Соискателем был впервые, и успешно, использован данный подход для управления кристаллизацией органических сопряженных малых молекул. Показано, что кристаллизация с использованием низкомолекулярных структурно-родственных добавок позволяет получать

метастабильные полиморфные формы производных аренов, а также в некоторых случаях улучшать оптические свойства материалов. В работе также были впервые получены новые бинарные кристаллы дифенилантрацен-пирен и дифенилантрацен-перилен. Полученные материалы были охарактеризованы методом монокристалльной рентгеновской дифракции и физико-химическими методами. Сокристаллы дифенилантрацена с конденсированными ароматическими углеводородами имеют нетипичную послойную кристаллическую упаковку, причем, как было показано с помощью квантовохимических расчетов, эффективность транспорта зарядов в этих слоях разная. На основании результатов анализа кристаллических структур сокристаллов и полиморфных форм исследуемых соединений был предложен механизм кристаллизации в присутствии добавок, который заключается в иницировании зародышеобразования метастабильных форм посредством слабых межслоевых C-H...π взаимодействий. Следует отметить, что сам подход, основанный на кристаллизации в присутствии структурно-родственных добавок, является очень перспективным как для области кристаллографии и рентгеновских методов, так и для области материаловедения и, в частности, для органической оптоэлектроники.

Таким образом, данные, представленные в 8 главах работы, а также результаты и выводы, сформулированные в заключительной части диссертации, позволяют судить о несомненной научной новизне, комплексности и оригинальности работы. Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений.

По тексту диссертации есть несколько замечаний.

1. В разделе 1.5 на стр. 41 указано, что хорошее перекрытие молекулярных орбиталей, необходимое для эффективной передачи заряда, часто приводит к тушению люминесценции. Само по себе перекрытие молекулярных орбиталей приводит к эффективной передаче возбуждения, но прямо не связано с увеличением вероятности тушения люминесценции.
2. Второй абзац на стр. 46 посвящен обсуждению причин относительно низкого квантового выхода флуоресценции в олиготиофенах. При этом дается ссылка на работу [164]. Приведенные выводы не точно передают результаты работы [164]. В цитируемой работе показано, что в олиготиофенах меняется механизм внутренней конверсии по сравнению с тиофеном. В тиофене основной механизм – это внутренняя конверсия S_1/S_0 , а в олиго-

тиофенах – вклад этого механизма падает, но увеличивается вклад S-T конверсии, который дальше сопровождается T-S₀ конверсией. При этом наличие конического пересечения необходимо для реализации любого из рассмотренных механизмов дезактивации (как внутренней, так и S-T конверсии). А их соотношение меняется вследствие изменения положений по энергии конических пересечений, ответственных за реализацию того и другого механизмов.

3. Результаты главы 5 показывают, что для фуран-фениленов с количеством 4-7 ароматических звеньев наблюдается отсутствие существенной зависимости подвижности заряда от длины цепи сопряжения. Приведенное объяснение указывает на то, что электронная плотность в молекуле фуран-фенилена сконцентрирована в ее центре, а на периферии плотность мала. Тот факт, что электронная плотность локализована вблизи центра молекулы, объясняется в диссертации тем, что длина исследованных молекул сопоставима или незначительно превышает размер цепи эффективного сопряжения, составляющей 3-4 ароматических звена. Возникает вопрос, как такой вывод соотносится с другими результатами, а именно: со смещением спектра поглощения фуран-фениленов в красную сторону, а также понижением энергии нижней свободной молекулярной орбитали при увеличении размера молекулы вплоть до 7 ароматических звеньев. Эти результаты указывают на наличие сопряжения и в цепочках большей длины, чем 3-4 ароматических звена.

4. На стр. 146 используется неудачное словосочетание «рассчитана вращательная степень свободы», что соответствует расчету диапазона значений двугранного угла, доступных при данной температуре с высокой вероятностью. При этом следует отметить, что в целом диссертация хорошо написана и содержит очень мало опечаток.

Приведенные замечания носят в основном дискуссионный характер и ни в коей мере не снижают высокой оценки представленной диссертационной работы, которая вносит очень значительный вклад в разработку принципов дизайна и получения перспективных функциональных материалов для органической оптоэлектроники.

Отзыв на диссертационную работу Казанцева Максима Сергеевича «Структура, физико-химические и полупроводниковые свойства кристаллов сопряженных гетероарилена-содержащих сополимеров и сокристаллов аренов для органической оптоэлектроники» заслушан и утвержден на общеинститутском научном семинаре ИХКГ СО РАН 25 апреля 2024 года (протокол № 2035 от 25.04.2024 г.).

Диссертационная работа Казанцева Максима Сергеевича соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и является законченной научно-квалификационной работой, в которой решается важная научная проблема – разработка принципов дизайна и получения перспективных функциональных материалов с заданной структурой и свойствами для органической оптоэлектроники. Автор диссертации Казанцев Максим Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4 — физическая химия.

Ведущий научный сотрудник, и.о. руководителя группы
молекулярной фотодинамики

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук

Д. Х. Н.

Я, Бакланов Алексей Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.192.02, и их дальнейшую обработку.



А.В. Бакланов

27 апреля 2024 года

Адрес: 630090, Новосибирск, Институтская 3

E-mail: baklanov@kinetics.nsc.ru

Телефон: +7913-204-1777

Получено А.В. Бакланова

