

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора химических наук Агиной Елены Валериевны
на тему: «Самоорганизация функционализированных линейных и
разветвленных карбосилан-силоксанов в тонких пленках»
по специальности 02.00.06 – «высокомолекулярные соединения,
химические науки»

Актуальность работы

В настоящее время супрамолекулярная химия развивается с повышенной интенсивностью, ввиду возможности получать надмолекулярные структуры для их использования в биологии, органической электронике, катализе и т.д. В этой связи создание блоков, из которых могут формироваться такие супрамолекулярные структуры, является весьма актуальным. Данная работа посвящена синтезу и созданию устройств органической электроники на базе карбосилан-силоксановых полимеров и олигомеров, включая дендримеры, полученные из карбосилан-силоксанов. Введение в карбосилан-силоксановые полимеры и олигомеры функциональных групп различного состава и назначения позволяет получить большой класс функциональных материалов, обладающих в ряде случаев уникальными свойствами. Возможность приготовления супрамолекулярных структур на основе функционализированных карбосилан-силоксанов помимо собственно решения задач синтеза новых соединений решает и задачу создания новых классов функциональных материалов, имеющих практическое применение. Мне, как специалисту по органической электронике, хочется подчеркнуть возможность создания принципиально новых устройств на основе функционализированных карбосилан-силоксанов, а именно монослойных органических полевых транзисторов и газовых сенсоров, включая создание так называемого «электронного носа» - сенсора, позволяющего селективно

детектировать и различать различные газы из газовых смесей, что актуально для многочисленных практических применений.

Таким образом, в данной работе проделан путь от создания целого нового класса кремнийорганических соединений – функционализированных карбосилан-силоксанов до создания конкретных устройств органической электроники на их основе. Работа таким образом имеет несомненную практическую значимость и ярко выраженный междисциплинарный характер. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, заключения и выводов. Работа изложена на 271 странице, содержит 135 рисунков, 12 таблицы и список литературы из 328 наименований.

Во введении указаны актуальность направления исследований, цель, научная новизна и практическая значимость настоящей работы.

В Литературном Обзоре – Главе 1, состоящей из трех разделов, очень значительном по объему, прекрасно написанном и достойном быть изданным как самостоятельный труд, проведен детальнейший анализ современного состояния в области синтеза различных производных карбосилан-силоксанов, рассмотрены процессы самоорганизации в тонких пленках функционализированных карбосилан-силоксанов, в том числе в монослойных ленгмюровских пленках, полученных методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера. В Литературном обзоре описаны также возможности создания устройств органической электроники на основе слоев функционализированных карбосилан-силоксанов,

В заключении обзора ставится собственно основная задача – исследование процессов самоорганизации в тонких, вплоть до монослоев функционализированных карбосилан-силоксанов линейного и дендритного строения и создание устройств органической электроники на базе слоев этих соединений.

В Главе 2 – Экспериментальной части, описаны методики синтеза карбосилан-силоксановых функционализированных олигомеров, полимеров и

дендримеров а также методы формирования тонких, в том числе многослойных пленок на их основе.

Описаны также все методы и методики, применявшиеся автором в работе.

Достоинство многообразие методов, которые использовал автор – это как методы рентгеновского и нейтронного анализа, различные методы анализа электрофизических свойств, анализ термических и механических свойств – набор методов очень объемный и говорит о фундаментальности подхода автора к исследованию объектов работы.

Также количество методик синтеза, описанных автором, говорит о многолетней целенаправленной работе по созданию новых карбосилан-силоксановых производных с разными функциональными группами.

Глава 3 Результаты и обсуждение – состоит из 4х разделов, первый посвящен самоорганизации жидкокристаллических гомодендримеров в блоке, второй – самоорганизации амфифильных содендримеров в блоке и в тонких пленках на поверхности воды и твердых подложек, третий – тонким пленкам линейных и разветвленных карбосилан-силоксанов а четвертый – возможности создания их самоорганизующихся слоев, в том числе для создания устройств органической электроники.

Раздел 3.1 посвящен влиянию композиционной неоднородности ЖК карбосилан-силоксановых производных на процессы самоорганизации дендримеров в блоке, а также расчетной модели перехода от ламеллярных к колончатым фазам.

Было показано, что для карбосилан-силоксановых ЖК дендримеров с концевыми мезогенными группами отклонение от «идеального состава» способно вызвать микрофазное расслоение и формирование агрегатов размерами в сотни нанометров.

Раздел 3.2 посвящен рассмотрению влияния строения (номера генерации и состава) карбосилан-силоксановых содендримеров с гидрофобными мезогенными группами и гидрофильными фенольными концевыми группами на процессы самоорганизации в блоке и в тонких пленках.

Показано, что строение монослоя карбосилан-силоксановых дендримеров на твердых подложках определяется гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы и поверхности субстрата.

Раздел 3.3 Данный раздел посвящен влиянию химического строения карбосилан-силоксановых дендримеров низких генераций, а также линейных молекул, содержащих олиготиофеновые фрагменты разного строения, на процессы самоорганизации в тонких Ленгмюровских пленках.

Было показано, что наиболее интересными с точки зрения получения высокоорганизованных полупроводниковых монослоев являются кватро- и квинке-тиофеновые производные линейных карбосилан-силоксанов, где олиготиофеновый фрагмент содержит концевой линейный алкильный заместитель и при этом соединен с кремнийорганическим фрагментом через длинный алифатический спейсер.

Раздел 3.4 посвящен разработке новых самоорганизующихся слоев функциональных карбосилан-силоксанов для создания устройств органической электроники.

Описаны новые монослойные органические полевые транзисторы, полученные из кремнийсодержащих производных олиготиофенов, при помощи методов Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера.

Устройства демонстрируют подвижность зарядов до 10^{-2} см²/Вс и соотношения токов включенного и выключенного состояния до 10^6 .

Таких параметров достаточно для создания практически значимых устройств органической электроники. При этом метод изготовления таких транзисторов из растворов дешев и легко масштабируем.

Были также предложены монослойные органические полевые транзисторы для детекции различного рода газов, в том числе и с возможностью создания набора селективных газовых сенсоров – электронного носа.

Данная разработка не только исследована в лабораторных масштабах, но и коммерциализована в рамках работы автора в компании Принтэлтех.

Разработан также метод модификации поверхности подложек самособирающимися слоями карбосилан-силоксанов для создания гибких электронных устройств.

Так, были получены слои, способствующие адгезии наночастиц серебра для создания проводящих дорожек для устройств органической электроники.

Все работы данного раздела обладают практической значимостью, определяемой возможностью использования в устройствах органической электроники, и в некоторых случаях доведены до стадии коммерциализации.

Таким образом,

Практическая значимость работы состоит прежде всего в разработке новых устройств органической электроники – органических полевых транзисторов, газовых сенсоров на основе монослоев тиофеновых производных карбосилан-силоксанов, а также методов нанесения наночастиц металлов для применения в гибкой электронике. Часть из этих разработок находится на стадии коммерциализации.

Практическая значимость состоит также в открытии возможности программируемо изменять супрамолекулярные свойства слоев полимеров и олигомеров, меняя их состав, что может быть использовано не только в органической электронике, но и в оптических приложениях, возможно биологии и катализе.

Научная новизна работы определяется синтезом целого ряда принципиально новых классов полимеров и олигомеров – производных карбосилан-силоксанов, создании супрамолекулярных ансамблей в пленках и слоях этих соединений и их характеристики большим набором экспериментальных методик, с установлением закономерностей изменения свойств в зависимости от структуры функционализированных карбосилан-силоксанов.

Новизна состоит также в создании ряда новых устройств органической электроники, а также исследовании закономерностей структура – свойства для полупроводниковых слоев.

Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых журналах и апробацией работ на ведущих международных конференциях, а также созданием реально действующих устройств, функционирующих в соответствии с теоретическими предпосылками. Достоверность подтверждается также отсутствием расхождений между результатами, полученными автором, и теоретическими концепциями в данной области полимерной науки.

Достоверность также подтверждается соответствием результатов, полученных в рамках использования всего большого набора методик, использованного автором.

Однако, необходимо отметить следующие критические замечания:

1. В экспериментальной части приведены методики синтеза ряда дендримеров, а также их ЯМР-спектры в описательном виде, однако не приведены ЯМР-спектры в графическом виде, что можно было бы сделать для наглядности в виде отдельного приложения.

2. В экспериментальной части (с.99) MALDI-TOF масс-спектрометрия названа масс-спектроскопией.

3. В Разделе 3 Главы 3 рассмотрено влияние отдельных структурных элементов тиофенсодержащих дендримеров на процессы формирования ленгмюровских слоев с точки зрения потенциальных полупроводниковых свойств, которые могли бы проявить такие слои, однако в дальнейшем электрические свойства монослоев дендримеров не описаны, приведены только данные для силоксановых димеров олиготиофенов.

4. В конце диссертации автор предлагает использовать разработанные газовые сенсоры на основе ОПТ в качестве перспективной

технологии для создания электронного носа. Есть ли уже предварительные результаты, демонстрирующие такую возможность?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Агина Елена Валериевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 – «Высокомолекулярные соединения» (по химическим наукам).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров
отдела высокомолекулярных соединений Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

ГОДОВСКИЙ Дмитрий Юльевич



9.12.2019

Контактные данные:

тел.: +7-(499)-135-79-10, e-mail: godovsky@polly.phys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.06 - высокомолекулярные соединения (доктор физико-математических наук)

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, 28

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), отдел высокомолекулярных соединений, лаборатория физической химии полимеров

Тел.: +7-(499)-135-92-02; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись д.ф.-м.н. Годовского Д.Ю. удостоверяю

Ученая секретарь ИНЭОС РАН



дата
М.П.

09.12.2019