

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Шапошник Полины Алексеевны  
на тему: «Разработка новых функциональных олигомерных и  
полимерных материалов на основе производных  
бензотиенобензотиофена для органических полевых транзисторов с  
электролитическим затвором»  
по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения**

Современный уровень развития науки и технологий диктует задачи разработки и исследования новых перспективных материалов. Во многих лабораториях мира ведутся исследования по созданию на основе полисопряженных полимеров технологичных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств, обусловленных спецификой электронной структуры этого класса полимеров. В последнее десятилетие возрос интерес исследователей к созданию на основе сопряженных олигомеров и полимеров органических полевых транзисторов и, в особенности, органических полевых транзисторов с электролитическим затвором (ОПТЭЗ), имеющих высокий потенциал практического использования, в частности, в качестве высокочувствительных биосенсоров. Однако к настоящему времени остаются нерешенными важные проблемы, связанные со стабильностью характеристик биосенсоров как при хранении, так и при длительном использовании, а также с разработкой новых методов модификации поверхности чувствительного слоя ОПТЭЗ. Кроме того, практически отсутствуют фундаментальные исследования механизма отклика ОПТЭЗ на изменение состава электролита.

С учетом вышеизложенного тема диссертационной работы Шапошник П.А. «Разработка новых функциональных олигомерных и полимерных материалов на основе производных бензотиенобензотиофена для органических полевых транзисторов с электролитическим затвором», посвященной разработке новых стабильных функциональных материалов для ОПТЭЗ с высокими электрическими характеристиками и исследованию сенсорных свойств ОПТЭЗ, изготовленных с использованием разработанных

материалов, представляется актуальной как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

**Новизна работы** состоит в том, что

- впервые для изготовления полупроводникового слоя ОПТЭЗ использован силоксановый димер [1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (ВТВТ), тонкие пленки которого обладают высокими электрическими характеристиками и не кристаллизуются с образованием объемных кристаллов во время хранения;
- впервые в качестве полупроводникового материала ОПТЭЗ использован композит на основе 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b]бензотиофена (С8-ВТВТ) и полистирола; показано влияние рН электролита на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS и предложен его возможный механизм;
- впервые применен метод Ленгмюра-Шеффера для создания биорецепторного слоя на поверхности композита С8-ВТВТ с полистиролом.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что разработаны олигомерные и полимерные функциональные полупроводниковые материалы для применения в ОПТЭЗ с высокими электрическими характеристиками и длительным сроком хранения, а также разработан эффективный метод биомодификации полупроводникового слоя ОПТЭЗ, при использовании которого получен сенсорный отклик в модельной реакции с вирусом птичьего гриппа А.

**Теоретическая значимость** работы состоит в том, что предложен возможный механизм взаимодействия протонов электролита с молекулами С8-ВТВТ полупроводникового слоя. Показано, что при нанесении методом Ленгмюра-Шеффера силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6 и ВТВТ-biotin, образуется монослой, в котором ВТВТ-biotin сокристаллизуется с D2-C11-ВТВТ-С6 в вертикальном положении, что позволяет биотинового фрагменту молекулы реагировать с белком стрептавидином. Установлено влияние монослоя на



электрические свойства ОПТЭЗ. Показана роль монослоя в повышении устойчивости органического полупроводникового слоя к действию водных растворов неорганических солей.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 139 наименований. Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 69 рисунков и 8 таблиц.

Во введении сформулирована цель работы, определена ее актуальность и новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, обоснованы использованные в работе подходы и методы исследования, приведены сведения об апробации работы и статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ им. М.В. Ломносова по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, химические науки, и индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus).

Обзор литературы, изложенный в первой главе диссертации, представляет собой критический анализ существующей на сегодняшний день научной литературы, касающейся характеристик органических полупроводников, в частности, бензотиенобензотиофенов и материалов для ОПТЭЗ, принципов действия органических полевых транзисторов, их строения и характеристик. Отдельное внимание уделено рассмотрению стабильности работы ОПТЭЗ и влиянию кислотности электролита на их электрические характеристики, приведены примеры применения ОПТЭЗ в качестве биосенсоров. Анализ опубликованных данных позволил сформулировать общую цель работы и конкретные задачи.

Во второй экспериментальной главе диссертации описаны объекты исследования, методики изготовления тонких полупроводниковых пленок и полевых транзисторов на их основе, методики нанесения биотинсодержащего слоя и оценки его количества, иммобилизованного на поверхности

органического полупроводника, методики измерения электрических и сенсорных свойств, описаны использованные в работе физико-химические методы исследования морфологии полупроводниковых пленок, охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные в работе результаты и их интерпретация обсуждаются в третьей главе, состоящей из трех частей. В первой части обсуждаются морфология и электрические свойства полупроводниковых пленок на основе полибензотиенобензотиофена С8-ВТВТ свежеприготовленных и после хранения в течение 40 суток. Показано, что в процессе хранения развиваются процессы кристаллизации, нарушается целостность пленок, что приводит к ухудшению электрических свойств, проявляющемуся в большей степени для пленок, отлитых из растворов меньшей концентрации. В отличие от пленок С8-ВТВТ морфология пленок силоксанового димера D2-C11-ВТВТ-С6 слабо зависит от концентрации исходного раствора и мало меняется во времени. После четырех месяцев хранения соотношение  $I_{ON}/I_{OFF}$  (~100) остается на уровне, приемлемом для работы с ОПТЭЗ.

Отдельного внимания заслуживают результаты исследования электрических свойств полупроводниковых пленок на основе С8-ВТВТ и полистирола. Показано, что при использовании метода дозирующего лезвия получены бислойные композиции, в которых на подложке образуется слой полистирола, а электролитом при измерениях контактирует полупроводник, формирующий функциональную поверхность ОПТЭЗ. Найдено оптимальное соотношение концентраций полистирола и полупроводника для получения качественных пленок, демонстрирующих наибольшую величину соотношения токов во включенном и выключенном состояниях  $I_{ON}/I_{OFF}$ , достигающее 7000. По данным АСМ при длительном хранении в течение 8 месяцев происходит агрегирование кристаллов С8-ВТВТ на поверхности полистирола, подобно. Однако этот процесс протекает значительно медленнее. Через 8 месяцев хранения наблюдается снижение удельной передаточной проводимости, а



величина  $I_{ON}/I_{OFF}$  падает на два порядка величины, при этом ОПТЭЗ проявляет полевой эффект.

Вторая часть посвящена исследованию влияния рН среды на электрические характеристики ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS. В кислых средах (рН 4,9 – 2,8) ОПТЭЗ на основе С8-ВТВТ/PS показывает высокую чувствительность к изменению рН, равную  $-62 \pm 13$  мВ/рН, тогда как в слабощелочных и нейтральных средах (рН 8,6 – 5,6) эта величина существенно ниже и составляет  $15 \pm 9$  мВ/рН. Высказано предположение, что положительный сдвиг порогового напряжения ОПТЭЗ в кислых средах может быть связан с химическим допированием С8-ВТВТ протонами. Протоны могут присоединиться к свободной электронной паре одного из атомов серы тиофенового фрагмента С8-ВТВТ с образованием в молекулах органического полупроводника положительных зарядов, вызывающих залечивание глубоких ловушек носителей заряда.

Особого внимания заслуживают результаты, представленные в третьей части, по созданию на поверхности органического полупроводника С8-ВТВТ/ПС биорецепторного монослоя на основе биотинсодержащих молекул С8-ВТВТ. Как наиболее подходящий выбран метод Ленгмюра-Шеффера, а биорецепторный слой представлял собой смесь функционализированного биотином ВТВТ (ВТВТ-biotin) для обеспечения сайтов связывания с белком стрептавидина и силоксанового димера D2 С7-ВТВТ-С6 для формирования однородной пленки на поверхности воды и фиксации молекул ВТВТ-biotin в вертикальном положении. Найдена оптимальная концентрация биотина (30 %), обеспечивающая достаточно высокие электрические характеристики ОПТЭЗ (среднее значение  $I_{ON}/I_{OFF} = 1400 \pm 600$ ) при высокой концентрации связанного с биотином белка. Разработанный подход успешно опробирован в модельной реакции распознавания вируса птичьего гриппа А. Отклик на вирус птичьего гриппа А демонстрируется по сдвигу порогового напряжения в положительную область.

В целом диссертация Шапошник П.А. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне и вносящее существенный вклад в полимерную химию и науку о материалах. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно следующим ее направлениям:

2. Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм.

9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

К сожалению, работа не лишена недостатков, имеются следующие замечания и пожелания:

1. В работе показано, что при нанесении на подложку композита полупроводникового полимера и полистирола формируется бислойная композиция, в которой полистирол контактирует с подложкой, а органический полупроводник с электролитом. Однако не обсуждается вопрос о том, что происходит на границе раздела двух полимеров. Было бы целесообразно обсудить существуют ли взаимодействия двух полимеров и каков их характер.
2. Представляется не вполне корректным использование в разделе 3.1.3 термина «смесь» полимеров при описании способа изготовления и исследования тонких композитных пленок C8-VTBT/PS(PMMA). В действительности пленку получали путем нанесения на подложку капли совместного раствора двух полимеров в заданном соотношении,



раскатывания его дозирующим лезвием по поверхности подложки с последующим испарением растворителя (рис. 31б и 47). В результате формировалась упомянутая в п. 1 бислойная композиция.

3. На стр. 94 говорится о том, что в отличие от кремниевой подложки, на золотом контакте не наблюдается роста объемных кристаллов С8-ВТВТ. Необходимо пояснить причины наблюдаемых различий.

Сделанные замечания ни в коей мере не умаляют принципиальной значимости диссертационного исследования. В диссертации решены важные для полимерной науки и науки о материалах задачи. Вынесенные на защиту положения и сделанные в работе выводы вполне обоснованы и базируются на применении современных методов исследования, дающих объективную информацию о характере исследованных явлений. Полученные в диссертационной работе результаты достоверны и имеют фундаментальное научное значение. По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а также по объему выполненных исследований и личному вкладу соискателя диссертационная работа П.А. Шапошник «Разработка новых функциональных олигомерных и полимерных материалов на основе производных бензотиенобензотиофена для органических полевых транзисторов с электролитическим затвором» полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. 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. Работа оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Шапошник Полина Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор  
главный научный сотрудник лаборатории  
химии полисопряженных систем ФГБУН  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук

КАРПАЧЕВА Галина Петровна

12 декабря 2023 г.


Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_ e-mail: gpk@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
02.00.06 – Химия высокомолекулярных соединений

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29,  
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, лаборатория химии  
полисопряженных систем

Тел.: +7 (495) 6475927, 2-55; e-mail: gpk@ips.ac.ru; tips@ips.ac.ru

Подпись главного научного сотрудника  
ИНХС РАН Г.П. Карпачевой   
Ученый секретарь ИНХС РАН  
доктор химических наук, доцент

О.В. Костина