

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертационное 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

Диссертационная работа посвящена активно развивающемуся направлению органической электроники – органическим полевым транзисторам с электролитическим затвором (ОПТЭЗ). Данный тип электронных устройств интересен с точки зрения создания платформы для биосенсоров с высокой чувствительностью, а также для развития нейроморфной электроники. Количество работ, посвященных созданию биосенсоров на основе ОПТЭЗ стремительно растет, начиная с 2010 года, когда было показано, что в качестве электролита в составе ОПТЭЗ могут быть использованы водные растворы. Однако это свойство данной архитектуры также является и затруднением для использования, так как контакт с водными средами негативно влияет на электрические свойства тонких слоев органических полупроводниковых материалов. Поэтому выбранная тема исследования, посвященная разработке органических полупроводниковых материалов для ОПТЭЗ, обладающих высокими электрическими характеристиками и стабильностью при хранении, является **актуальной** для развития устройств такого типа, а также персонализированной медицины.

В работе предложено два подхода, каждый из которых позволяет заметно продлить срок хранения устройства по сравнению с ранее опубликованными в литературе данными. Кроме того, предложен новый способ нанесения биорецепторного слоя с помощью ленгмюровских методов, который позволил повысить устойчивость устройства к действию водных

растворов неорганических солей. Таким образом, диссертационная работа обладает несомненной **новизной**.

Положения, выносимые на защиту, логически следуют из обсуждения полученных результатов и подтверждаются приведенными в работе данными. О **достоверности результатов** позволяет судить публикация результатов в рецензируемых международных и российских журналов, а также набор современных методов, использованных для получения данных.

Во Введении сформулированы задачи работы, их актуальность, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 проведен обзор литературы по теме исследования. Приведена краткая, но информативная справка по основным характеристикам и типам существующих органических полупроводниковых материалов. Достаточно подробно рассмотрены методы нанесения органических полупроводниковых пленок с преимуществами и недостатками данных методов. Рассмотрены примеры применения ОПТЭЗ в качестве биосенсоров. Однако хотелось бы более подробного рассмотрения именно методов нанесения биорецепторного слоя.

В Главе 2 подробно рассмотрены использованные в работе методы нанесения полупроводниковых пленок, исследования морфологии и электрических характеристик полученных материалов. Детально описаны методы определения содержания биотина в биорецепторном слое.

В Главе 3, «Результаты и обсуждения», приведены основные результаты диссертационной работы.

Первый раздел посвящен получению и исследованию органических полупроводниковых материалов для использования в качестве активного слоя ОПТЭЗ. Показано, что использование тонких слоев 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (С8-ВТВТ) позволяет получить устройства с высокими подвижностями носителей заряда, что коррелирует с более ранними работами, посвященными органическим полевым транзисторам на основе данного материала. Однако склонность кристаллов

данного материала к переходу из плоских кристаллов в объемные обуславливает низкий срок хранения таких устройств. Для повышения стабильности было предложено использовать смесь С8-ВТВТс полистиролом, что замедляет процесс перехода кристаллов в объемные агрегаты, или силоксановый димер на основе, который за счет наличия объемной, но гибкой дисилоксановой группы, связывающей два фрагмента ВТВТ вместе, обладает более стабильной морфологией.

Во втором разделе рассмотрено, как изменяются электрические параметры ОПТЭЗ на основе смеси С8-ВТВТс полистиролом при изменении pH электролита, а также предложен механизм наблюдаемого явления. Полученные данные показывают, что pH исследуемой среды необходимо учитывать при использовании порогового напряжения в качестве параметра отклика.

В третьем разделе описаны методы нанесения биорецепторного слоя, оба из которых подразумевают нанесение слоя биотинсодержащих молекул на поверхность полупроводникового слоя для последующей реакции со стрептавидином. В первом случае была использована клик-реакция на поверхности полупроводниковой смеси, содержащей азидные группы, однако данный подход не позволил добиться равномерного распределения биотина по поверхности. Второй подход заключается в нанесении слоя Ленгмюра, содержащего смесь силоксанового димера ВТВТ, использованного для создания кристаллического слоя, и производного ВТВТ, содержащего фрагмент биотина. Подробно исследовано образование монослоя на поверхности воды с использованием микроскопии Брюстера. Рассмотрены электрические характеристики транзисторов с таким слоем, а также достаточно подробно описано определение корреляции между соотношением компонентами исходной смеси и содержанием биотина на поверхности с привлечением методов иммуноферментного анализа и флуоресцентной микроскопии. Также исследована морфология поверхности полупроводникового слоя с нанесенным биорецепторным слоем и вирусом.

Интересным представляется наблюдение, заключающееся в том, что биорецепторный слой защищает поверхность полупроводникового слоя от разрушения в процессе нанесения раствора с вирусом и отмыwania поверхности, тогда как без использования лангмюровского слоя полупроводник разрушается. Этот процесс заслуживает, на мой взгляд, более подробного исследования. Применение устройства в качестве биосенсора носит качественный характер - показано, что ОПТЭЗ демонстрирует отклик на добавление вируса, однако была исследована только одна концентрация вируса. Специфичность отклика подтверждена реакцией с другим вирусом, не комплементарным используемому аптамеру.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, выполненную на высоком уровне как исследования, так и обсуждения полученных результатов.

Диссертация соответствует специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения, а именно следующему ее направлению: «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 работе есть ряд вопросов и замечаний:

-Нужно было доказать разделение фаз по слоям в системе полистирол-С8-ВТВТ используя например масс-спектрометрию. Возможно морфология пленки была не слоистой а наноструктурированной

В работе продемонстрирован селективный отклик биосенсора введением аптамераRNA0385 к вирусу птичьего гриппаH7N1. А как насчет селективности в отношении других штаммов птичьего гриппа?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют общей высокой оценки и значимости диссертационного исследования, и в целом работа производит положительное впечатление. Диссертация 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, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора 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: Годовский Дмитрий Юльевич
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник

Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Годовский Дмитрий Юльевич

Контактные данные:

тел.: +74991357910, e-mail: godovsky@polly.phys.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

02.00.06 высокомолекулярные соединения

Адрес места работы:

119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

ИНЭОС РАН, лаборатория физической химии полимеров

Тел.: 84991377910; e-mail: ledneva@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника удостоверяю

Ученый Секретарь ИНЭОС РАН Гулакова Елена Николаевна.