

## ОТЗЫВ

официального оппонента Манина Алексея Николаевича  
на диссертационную работу Кулишова Артема Андреевича  
«Особенности роста кристаллов линейных сопряженных молекул из гомологических семейств  
аценов и олигофениленов»  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук  
по специальности 1.3.20 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Различные кристаллические формы молекулярных кристаллов имеют разные физические, механические и химические свойства, поэтому контроль над получением известной твердой формы или приготовлением новой формы кристаллов (индивидуальных соединений, сольватов, солей, сокристаллов) – является важной и сложной задачей во многих областях от фармацевтики и агрохимии до молекулярной электроники. В каждом конкретном случае в процессе кристаллизации проявляются новые особенности, уникальные для определенной молекулярной системы. В связи с технологическими сложностями и времязатратностью новых исследований, посвященных изучению влияния формы молекул, её конформационной гибкости на особенности кристаллизации и способности к формированию масштабных монокристаллов, в настоящее время появляется очень мало. Для получения различных твердых форм с высокой фазовой чистотой используются различные методы. Метод сублимации (или метод парового физического транспорта), как способ получения монокристаллов с превосходной селективностью по форме, а также как метод получения новых кристаллических форм, которые невозможно получить растворными методами, привлекает в последнее время все больше внимания. Кроме того, сублимация является методом «зеленой химии», поскольку для роста монокристаллов не требуется растворитель. Отсутствие необходимости использовать растворитель в процессе получения монокристаллов позволяет интересующим молекулам взаимодействовать друг с другом напрямую. Несмотря на очевидные преимущества, данный метод получения кристаллов требует термической устойчивости исследуемых соединений, необходимого уровня давления насыщенных паров и др. Поэтому подбор условий и проведение эксперимента по росту кристаллов методом парового физического транспорта является не тривиальной задачей. Указанные сложности делают работу Кулишова А.А. чрезвычайно важной и актуальной. Основная цель исследований – выявление закономерностей влияния молекулярного строения линейных сопряженных молекул из гомологических семейств аценов и олигофениленов на рост кристаллов для решения фундаментальных и прикладных задач электроники и фотоники. Для достижения цели работы соискателем был поставлен и успешно выполнен ряд конкретных задач, а именно:

- уточнены параметры фазовых переходов и термическая стабильность олигофениленов и аценов,
- для термически стабильных соединений определены условия для выращивания монокристаллов сантиметрового масштаба из раствора,
- предложен новый термогравиметрический метод определения энтальпии сублимации в процессе роста кристаллов.
- определены условия для выращивания кристаллов сантиметрового масштаба в условиях парового физического транспорта, для высших представителей исследуемых гомологических семейств получены образцы пластинчатых кристаллов с рекордными размерами
- для кристаллов линейных аценов и олигофениленов (кроме пара-сексифенила) методом монокристалльной рентгеновской дифракции уточнено кристаллическое и молекулярное строение, для олигофениленов впервые получены детальные сведения о молекулярном строении при низких температурах.
- обнаружены различия в поведении аценов и олигофениленов при кристаллизации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1); главы 2, в которой изложены теоретические методы исследования, а также представлена информация об используемых материалах; главы 3, которая посвящена изучению термической стабильности исследуемых соединений и определению условий кристаллизации из растворов и в условиях парового физического транспорта; а также глава 4 с анализом параметров образования зародышей кристаллов, и формулировки основных выводов и результатов работы. Имеется приложение (стр.221) с информацией о физико-химических свойствах, используемых в работе растворителей. Диссертация изложена на 221 страницах, проиллюстрированных рисунками, таблицами и схемами. Список цитируемой литературы включает 263 работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор сформулировал актуальность выбранной темы, а также цель и задачи своей работы. Здесь же приведены результаты, представляющие, по его мнению, научную новизну и практическую значимость работы.

В **обзоре литературы** (стр. 12-48) подробно обоснован выбор объектов исследования. Большое внимание уделяется обсуждению растворных, паровых и расплавных методов выращивания органических кристаллов. Приводятся и анализируются слабые и сильные стороны этих методов, приводятся рекомендации к условиям их применения. В обзоре литературы детально обсуждаются свойства линейных олигофениленов и аценов (параметры фазовых переходов, данные по растворимостям, оптическим свойствам, энтальпии сублимации). Автор не обошел стороной анализ литературы, посвященной исследованиям особенностей роста кристаллов линейных аценов и олигофениленов растворными методами и методом парового физического транспорта, а также особенностей упаковки молекул в кристаллических решетках. Автором проведен анализ работ по теоретическому моделированию поверхностных свойств кристаллов линейных аценов и олигофениленов. В этой части указывается на скудность сведений в литературе относительно экспериментальных исследований поверхностных свойств кристаллов линейных молекул из семейств аценов и олигофениленов, чем и обосновывается необходимость разработки систематического подхода к выращиванию кристаллов линейных сопряженных молекул объектов исследования. Список используемой в обзоре литературы составляет 240 наименований и включает в себя работы с 1920-х годов и до настоящего времени, не менее 50% используемой в обзоре литературы относится к двадцать первому веку, что подтверждает важность выбранной темы и актуальность проводимых исследований.

В целом, знакомство с этим разделом диссертации позволяет сделать вывод, что автор осведомлен о современном состоянии исследований в выбранной области.

В **главе 2** (стр. 49-66) описаны экспериментальные подходы и методики, используемые соискателем для получения и исследования полученных кристаллов, в частности дифференциальная сканирующая калориметрия, микроскопия, рентгеноструктурный анализ и другие. Подробно описан процесс определения растворимости объектов исследования, а также шаги эксперимента по получению монокристаллов из растворов и в условиях парового физического транспорта. Детально описаны две установки для получения кристаллов методом парового физического транспорта: с градиентным температурным полем и с двумя температурными зонами. Приведено описание экспериментального определения энтальпии сублимации. На мой взгляд, вся методическая часть эксперимента описана достаточно полно и аккуратно.

В **главе 3** (стр. 67-159) обсуждается термическая стабильность, рост и структура кристаллов исследуемых соединений. Методом ДСК/ТГ анализа проведено исследование термической стабильности линейных аценов и олигофениленов. Исследована их растворимость в толуоле и бензоле. Обнаруженная экспоненциальная зависимость растворимости линейных аценов в толуоле от числа  $n$  ароматических колец доказывает необходимость использования (альтернативного растворному методу) метода получения монокристаллов для аценов с числом ароматических колец больше 4. Подробно обсуждаются особенности роста кристаллов исследуемых соединений, как в растворе, так и методом парового физического транспорта. Эксперимент по кристаллизации из растворов проводился в растворах различного состава с вариацией растворителей-осадителей. Объем выполненной работы, как и тщательность анализа полученных кристаллов внушают доверие. В результате проведенного эксперимента по кристаллизации из раствора было доказано, что

морфологически наиболее качественные кристаллы антрацена, пара-терфенила формируются в условиях роста из растворов толуола в насыщенных парах изопропанола. Определены энтальпии сублимации нафталина, антрацена и тетрацена термогравиметрическим методом. Детально описан процесс роста кристаллов в ростовой трубе с градиентным температурным полем и с двумя температурными зонами. Обнаружено, что с ростом числа фенильных колец в структуре молекул олигофениленов существенно возрастает ресурсоемкость кристаллизационного процесса для получения кристаллов сантиметрового масштаба, а размеры монокристаллических пленок, которые удастся вырастить методом ПФТ, уменьшаются. Проведено обсуждение различных механизмов кристаллизации веществ из паровой фазы двумя методами, предложены благоприятные условия выращивания крупных кристаллов. На примере кристаллизации пентацена проанализировано влияние скорости потока газа, температуры горячей/холодной зон, природы газа носителя. Методом рентгеноструктурного анализа проведено уточнение структур кристаллов исследуемых соединений, проведен конформационный анализ и анализ упаковки молекул в кристаллической решетке. Особое внимание уделено обсуждению анизотропии роста кристаллов объектов исследования. Знакомство с этим разделом работы позволяет считать полученные в ней результаты надежными и достоверными.

В главе 4 (стр.160-181) проводится анализ поверхностных свойств кристаллов и растворов, а также термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов. Методом висячей капли определено поверхностное натяжение растворов пара-терфенила, пара-кватерфенила и антрацена в толуоле в состоянии близком к насыщенному. Впервые получены экспериментальные значения поверхностной энергии развитой грани (001) выращенных кристаллов исследуемых веществ методом контактного угла смачивания капель дистиллированной воды. На основе принципа Гиббса-Кюри-Вульфа построены равновесные формы кристаллов линейных аценов и олигофениленов. Впервые проведен термодинамический анализ параметров зародышеобразования кристаллов из раствора в толуоле на границе раздела жидкость – воздух и из паровой фазы с учетом анизотропии поверхностной энергии для граней (100), (010), (110) и (001). Установлено, что с ростом числа сопряженных звеньев  $n$  в структуре молекул исследуемых веществ увеличивается степень анизотропии формы зародышевых кристаллов (отношение длины к толщине зародыша) и уменьшается их критическая толщина в условиях с одинаковой движущей силой кристаллизации.

Главы 3 и 4 диссертации являются основными, в них соискатель приводит и анализирует всю совокупность экспериментальных и расчетных результатов. На мой взгляд, экспериментальная часть работы выполнена аккуратно, а выводы, полученные на основании этих данных, адекватны. Вся совокупность представленных в работе данных однозначно указывает на то, что соискатель добился поставленной цели. Выявленные особенности роста кристаллов, как в растворе, так и методом парового физического транспорта могут быть полезны для будущих исследований не только структурно-родственным объектам данной работы соединениям, но и органических соединений других семейств.

Диссертационная работа хорошо оформлена, содержит цветные иллюстрации, что облегчает восприятие большого по объёму графического материала.

В качестве комментариев и замечаний по работе хотел отметить следующее:

1. При проведении термического анализа тетрацена, утверждения о частичной химической дегградации подтверждается с помощью растворного метода (по спектрам поглощения растворов образцов), наиболее наглядным, на мой взгляд, выглядит рентгенофазовый анализ поликристалла. Был ли он проведен?
2. Почему при проведении ДСК/ТГ эксперимента масса образца менее 1 мг? Как правило для ДСК эксперимента используют навески массой от 1 до 5 мг, для получения более наглядной кривой плавления. Хорошо, что в каждом исследовании масса навески оставалась одинаковой, но не лучше было бы сделать навеску чуть больше? Чем обусловлен выбор массы образца 0.8 мг? Почему, при проведении эксперимента с более высокой скоростью нагрева масса образца была увеличена вдвое?

3. Почему эксперимент по измерению растворимости антрацена и тетрацена был проведен только в толуоле и бензоле, тогда как исследование особенностей роста кристаллов проводилось с участием и других растворителей как в качестве осадителей, так и растворителей? Данное исследование могло помочь проанализировать, например, как на процесс кристаллизации влияет разница в растворимостях объектов исследования в используемых растворителях.
4. Также в тексте есть небольшие поправки, опечатки. Например, на стр. 13. в предложении: «По этой причине в развитии органической электроники...» ошибка в окончании «...в отличии от сопряженных полимеров...», следует заменить на «в отличие от сопряженных полимеров» или на стр. 15 в предложении: «Таким образом, были выращен кристалл...», следует убрать букву «и» с окончания слова «были». Или, наоборот, изменить окончания в словах «выращен» и «кристалл».

Высказанные вопросы и замечания не снижают общего положительного впечатления от работы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Содержание и название научно-квалификационной работы соответствует паспорту специальности 1.3.20 Кристаллография, физика кристаллов по областям исследования (в соответствии с паспортом 01.04.18). Она представляет собой законченное квалификационное научное исследование, удовлетворяющее требованиям, установленным **разделом II «Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842»**, предъявляемым к кандидатской диссертации. Автореферат, в целом, отражает содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в 10 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК, а отдельные положения диссертационной работы прошли апробацию в виде докладов на российских и международных научных конференциях. Общее количество публикаций – 31.

Считаю, что Кулишов Артем Андреевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.20 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Официальный оппонент:

**Манин Алексей Николаевич**

к.х.н., старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела 5 «Физическая химия лекарственных соединений» Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (ИХР РАН)



« 17 » ноябре 2022 г.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.04 - физическая химия.

Адрес места работы: 153045, г. Иваново ул. Академическая, д. 1, тел.: 8(4932)336990

e-mail: [alexnmanin@gmail.com](mailto:alexnmanin@gmail.com)

Подпись Манина А.Н. заверяю  
ученый секретарь ИХР РАН



Иванов К.В.

17.11.2022