

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Хребтова Александра Андреевича «Полимерные люминесцентные
композиции, допированные β -дикетонатами бора»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия

Диссертационная работа А.А. Хребтова посвящена получению новых функциональных материалов, обладающих интенсивной люминесценцией, которые могут быть перспективны для различных областей науки и техники. β -Дикетонаты бора, являющиеся допирующими люминесцентными агентами, и термопластичные полимеры, выступающие в качестве матриц, позволяют получить материалы с целым рядом синергетических эффектов, способствующих их использованию в области светотехники, энергосбережения и медицины.

Основной фундаментальной задачей с точки зрения разработки полимерных люминесцентных композиций является выявление влияния полимерной матрицы на спектральные свойства диспергированных в ней β -дикетонатов бора, в частности, агрегационных процессов, влияния полярности матрицы, межмолекулярных взаимодействий люминофора с матрицей в основном и возбужденном состояниях, а также процессы эксимеро- и эксиплексообразования. Для решения этой задачи возможно получение и исследование спектральных свойств композиций на основе коммерчески доступных термопластичных полимеров, характеризующихся различной полярностью, структурой составного повторяющегося звена, теплофизическими параметрами, допирующими агентами которых выступают соединения класса β -дикетонатов бора. В связи с этим исследование, проведенное А. А. Хребтовым, является **актуальным**, поскольку в нем выполнена научно-поисковая работа по выявлению новых составов полимерных люминесцентных композиций на основе β -дикетонатов бора. Основное внимание уделялось определению спектральных свойств композиций, а также влиянию различных факторов (природа полимерной

матрицы, концентрация допирующей добавки, режим изготовления и постобработки) на эти свойства. Кроме этого, отмечено, что композиции, полученные в работе, могут быть использованы для целей светотехники и маркировки ценных объектов. Актуальность представленной работы подтверждается также тем, что она поддержана грантом Фонда содействия инновациям № 14241ГУ, грантом РФФИ № 20-33-90142 и стипендией Гензо Шимадзу.

Исследование А.А. Хребтова направлено на получение интенсивно люминесцирующих полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора, а также на выявление закономерностей влияния полимерной матрицы на спектральные свойства β -дикетонатов бора. Автор выполнил большой объем экспериментальной работы, решая задачи, направленные на установление связей между составом композиций, условиями получения, постобработки и спектральными свойствами получаемых материалов. Основной объем экспериментальных данных получен с помощью стационарной спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Дополнительные данные были получены методами времяразрешенной люминесцентной спектроскопии, интегрирующей сферы, а также инфракрасной термографии. Указанный выбор экспериментальных методов исследования обеспечивает **достоверность полученных результатов**, поскольку все используемые методики и приборы аттестованы, результаты воспроизводимы.

Личный вклад автора. А.А. Хребтов принимал непосредственное участие в обработке и анализе полученных в ходе диссертационного исследования результатов и подготовке публикаций по теме исследования.

Диссертационная работа А.А. Хребтова состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, приложения. Общий объем рукописи составляет 167 страниц, включает 91 рисунок и 14 таблиц. Список цитируемой литературы включает 194 источника.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, проанализирована степень

разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, информирующий о состоянии науки в области исследования (194 источника). Автор подробно останавливается в обзоре на используемых материалах и методах получения полимерных люминесцентных композиций.

Во второй главе приводятся подробные сведения об использованных материалах и методах исследования. Дается описание методов получения полимерных люминесцентных композиций, допированных β -дикетонатов бора.

В третьей главе представлены результаты исследования флуоресценции β -дикетонатов бора в полимерных матрицах, а также влияния свойств матрицы на спектральные свойства допирующей добавки. Для этих целей в исследуемых композициях выдерживалась низкая концентрация допанта 0.01%. Исследования спектральных свойств проводились с использованием маски из непрозрачного материала для предотвращения влияния эффекта самопоглощения на структуру спектра, который может привести к неверной интерпретации экспериментальных данных. В данной главе систематически исследованы различные аспекты влияния полимерной матрицы, такие как полярность, наличие функциональных групп, вступающих в межмолекулярное взаимодействие с β -дикетонатами бора – на спектральные свойства композиций. Важным результатом стало обнаружение положительного сольватохромного эффекта в спектрах люминесценции *n*-метоксидибензоилметанатов и диметиламиностирил- β -дикетонатов дифторида бора, проявляющегося с ростом полярности полимерной матрицы (при переходе от полистирола к поликарбонату). Благодаря использованию люминесцентной спектроскопии с временным разрешением выявлено формирование эксиплексов β -дикетонатов бора с фенильными группами полистирола.

В четвертой главе приводятся результаты исследования формирования супрамолекулярных структур β -дикетонатов бора в полимерной матрице, для чего обеспечивалась концентрация допирующей добавки в диапазоне от 0.05 до 0.8 %. Автором выявлены особенности влияния используемого метода формования на образование агрегатов допанта. Показано, что при использовании пневматического напыления, характеризующегося большей скоростью испарения растворителя, в композициях реализуется преимущественно мономерная люминесценция, что связано с быстрым затвердеванием пленки в результате ускоренного испарения растворителя и существенно меньшим временем для самоорганизации молекул люминофора. Используя метод термической постобработки (отжиг), диссертант продемонстрировал возможность формирования новых центров люминесценции. Выявлена эксимерная замедленная флуоресценция полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора, которая реализуется в условиях комнатной температуры при интенсивном облучении. Следует отметить, что исследование длительного послесвечения при комнатной температуре в настоящее время привлекает большой интерес ввиду относительной редкости данного явления для органических люминофоров. Полученный автором синергетический эффект, проявляющийся благодаря наличию высоких коэффициентов молярной экстинкции β -дикетонатов бора и термопластичных свойств используемых полимерных матриц, открывает перспективы для использования, в частности, в скрытой маркировке изделий.

В пятой главе представлены результаты изучения сенсibilизированной люминесценции β -дикетонатов бора, оценен механизм безызлучательной передачи энергии от донора к акцептору. Ввиду изучения в работе широкого ряда соединений β -дикетонатов бора, характеризующихся люминесценцией во всем видимом диапазоне, стало возможным получить полимерные композиции на основе смеси соединений, которые демонстрируют широкий спектр люминесценции, соответствующий белому

свету. Рациональный подбор компонентов люминесцентных полимерных композиций позволяет достичь индекса цветопередачи 90, что открывает перспективы использования таких композиций для освещения жилых помещений.

По работе у оппонента имеется ряд замечаний:

1) Существует ряд расплывчатых утверждений, например:

а) В автореферате на стр. 11 указывается, что «Данные красители относятся к классу полиметиновых, для которых повышение полярности окружения молекул приводит к сольватохромизму в результате отклонения структуры от идеального полиена к биполярному полиметину». Более точным было бы утверждение, что в целевом соединении происходит внутримолекулярный перенос заряда, за счет чего его структура становится диполем и, соответственно, усиливаются сольватохромные эффекты. При этом диссертант не указывает природу возбужденных состояний, что необходимо для понимания природы и динамики фотопроцесса.

б) «При переходе от ПС к ПК увеличивается значение стоксова сдвига. Все это указывает на увеличение полярности молекулы люминофора в возбужденном состоянии.» (Диссертация, стр. 69) Между тем, увеличение стоксова сдвига с ростом полярности среды говорит о том, что дипольный момент молекулы сольватохрома в возбужденном состоянии больше дипольного момента в основном состоянии. Это произведение расстояния между зарядами на заряд, соответственно, рост дипольного момента также возможен при изменении геометрии молекулы в результате фотовозбуждения при сохранении той же величины заряда.

2) В диссертации присутствуют непонятные выражения, по-видимому, происходящие из некорректного перевода автором некоторых английских фотохимических терминов. Так, например, на стр. 39 (1-й абзац) диссертации встречается «дуальная люминесценция». Конечно, такого термина в русском тезаурусе не существует.

3) В диссертации встречаются опечатки (незначительное количество).

4) В диссертации пять глав, их число следовало бы сократить до трех (главы 3–5 объединить в одну).

5) В работе (диссертация, автореферат) шесть основных выводов, которые, к тому же, слишком длинные. Количество основных выводов исследования следовало бы сократить до четырех.

6) В списке публикаций по теме исследования приведены статьи (№ 1, 2 и 5 в перечне) в российских журналах «Оптика и спектроскопия» и «Журнал физической химии» с названием и статей, и журналов только на английском языке (перевод), что не совсем корректно. Должно быть название на языке оригинала с выходными данными.

При этом высказанные замечания носят частный характер и не влияют на основное содержание диссертационного исследования, достоверность его результатов и выводов. Диссертационная работа А.А. Хребтова выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность.

Материалы, представленные в диссертации, изложены в 15 работах, которые включают 7 статей в авторитетных научных журналах по профилю исследования: «Журнал физической химии», «Оптика и спектроскопия», «Journal of Luminescence», «Polymer» и «Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy», 1 патент РФ на изобретение, 7 тезисов докладов на научных конференциях. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Автореферат соответствует основным положениям диссертации и отражает ее содержание.

Соответствие диссертации научной специальности. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) в следующих пунктах: 1. "Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ"; 5. "Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений".

Заключение

Диссертационное исследование Александра Андреевича Хребтова на тему "Полимерные люминесцентные композиции, допированные β -дикетонатами бора", представленное к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки) по объему выполненной работы, научному уровню, актуальности, научной новизне, значимости и практической полезности

достигнутых результатов представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача по получению и изучению функциональных полимерных люминесцентных композиций на основе β -дикетонатов бора. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации № 842 "О присуждении ученых степеней" от 24.09.2013 в текущей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор диссертации, А.А. Хребтов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия (химические науки).

Лукова Галина Викторовна,
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – «Физическая химия»),
ведущий научный сотрудник,
Отдел нанофотоники,
ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук

Почтовый адрес: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т
Академика Семенова, 1

Телефон: +7(926)3931080

E-mail: gloukova@mail.ru

16 января 2023 года

составлен и рекомендован к защите
Луковой Г.В. зав.отделом

уч. секретарь
ФЦП ХФ и МХ

Б.И.

составлен