

УТВЕРЖДАЮ
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института биохимической физики
им. И.М.Эмануэля РАН

д.х.н., проф. И.В.Курочкин

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Хребтова Александра Андреевича «Полимерные люминесцентные композиции,
допированные β -дикетонатами бора», представленную к защите на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа А.А. Хребтова посвящена получению интенсивно люминесцирующих полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора, а также выявлению закономерностей влияния полимерной матрицы на спектральные свойства β -дикетонатов бора. Интерес к этим объектам вызван уникальными люминесцентными свойствами β -дикетонатов бора, такими как интенсивная люминесценция в диапазоне от ближнего ультрафиолета до ближней инфракрасной области спектра, способность к формированию супрамолекулярных структур (агрегатов) и возбуждённых комплексов (эксимеров и эксиплексов). Это обуславливает широкие возможности использования данных люминесцентных материалов в области светотехники, сенсорики и биовизуализации.

Для реального практического применения необходимо перевести β -дикетонаты бора в более удобную форму, а именно внедрить в полимерную матрицу. Однако к настоящему времени не изучены многие аспекты влияния полимерной матрицы на спектральные свойства диспергированных в ней β -дикетонатов бора. Их подробное исследование является необходимым для развития новых материалов с целью их внедрения в реальный сектор экономики.

В связи с этим, диссертационная работа Хребтова А.А. является *актуальной*, поскольку посвящена разработке *новых полимерных люминесцентных композиций*, допированных β -дикетонатами бора, оценке их использования в качестве функциональных материалов и установления взаимосвязи между природой полимерной матрицы и спектральными свойствами таких композиций.

Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН в лаборатории светотрансформирующих материалов проводятся систематические работы по синтезу и изучению спектральных свойств новых люминесцентных соединений класса β -дикетонатов бора, использование которых крайне перспективно в областях энергосбережения, светотехники и медицины.

Исследование спектральных свойств полимерных люминесцентных композиций, допированных β -дикетонатами бора, проводилось с применением методов стационарной спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Используемый в работе метод люминесцентной спектроскопии с временным разрешением по технологии времякоррелированного счета одиночных фотонов позволяет получать информацию о кинетике затухания люминесценции, регистрировать процессы с временами жизни порядка долей наносекунд и выявлять формирование супрамолекулярных структур, таких как эксимеры и эксиплексы. Использование широкого ряда коммерчески доступных оптически прозрачных термопластичных полимерных матриц, среди которых полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ),

поливинилбутираль (ПВБ), полиэтилен (ПЭ) низкого давления, позволило обнаружить эксимерную замедленную флуоресценцию β -дикетонатов бора при комнатной температуре, установить механизм специфического влияния функциональных групп полимерной матрицы на формирование спектральных свойств. Квантово-химическое моделирование позволило интерпретировать полученные результаты с точки зрения межмолекулярного взаимодействия.

Используемые в работе растворные методы получения полимерных люминесцентных композиций позволили изготовить исследуемые объекты в мягких условиях без влияния термодеструкции как полимерного, так и люминесцентного материала, характерной для традиционных способов, основанных на формовании из расплава. Варьирование используемых растворителей, а также режимов постобработки позволило направленно формировать надмолекулярные структуры исследуемых β -дикетонатов бора, и, следовательно, управлять спектральными свойствами получаемых композиций.

Структура диссертационной работы традиционно включает литературный обзор (глава 1), описание объектов и методов исследования (глава 2), три главы, в которых приводятся и обсуждаются основные экспериментальные результаты, выводы и список использованных библиографических источников, приложение.

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна данной работы, приведены положения, выносимые автором на защиту. Представлен список конференций, на которых были апробированы результаты проведенных исследований.

В первой главе приводится обзор литературных данных. Рассмотрены способы получения и формования полимерных люминесцентных композиций. Проведена классификация известных из литературы полимерных композиций на основе β -дикетонатов бора, полученных допированием и функционализированием. Значительная часть обзора посвящена спектральным свойствам полимерных люминесцентных композиций и влиянию на них структурных особенностей полимерной матрицы. Уделено внимание практическому применению данных материалов, а также подходам к их квантово-химическому моделированию. На основании обзора литературных данных поставлена цель проведенного исследования и сформулированы его задачи.

Во второй главе диссертации представлены характеристики использованных в работе материалов, методов исследования и оборудования, изложены методики получения полимерных люминесцентных композиций. Описаны методы квантово-химического расчета с обоснованием выбора базисных функций для моделирования.

В третьей главе представлены результаты исследования мономерной флуоресценции β -дикетонатов бора в полимерной матрице. Предложен метод регистрации стационарных спектров люминесценции плёночных образцов с использованием непрозрачной маски. Описано исследование влияния полярности матрицы на спектральные свойства полимерных люминесцентных композиций. Показано, что параметоксибензоилметанаты и диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора проявляют положительный люминесцентный сольватохромизм при увеличении полярности полимерной матрицы. Рассмотрено влияние функциональных групп полимерных материалов на спектральные свойства β -дикетонатов бора в основном и возбужденном состояниях, соответственно. Показано, что наличие протоноакцепторных групп в макромолекулах используемых полимеров приводит к смещению равновесия между ротамерами орто-гидроксибензоилметанатов дифторида бора различной структуры.

Четвертая глава содержит результаты исследования закономерностей формирования супрамолекулярных структур β -дикетонатов бора в полимерной матрице. Установлено влияние концентрации допирующего агента на спектральные свойства полимерных люминесцентных композиций. Показано, что увеличение содержания β -

дикетонатов бора приводит к формированию J-агрегатов и эксимеров с длинноволновой люминесценцией. Обсуждается влияние скорости формования полимерных композиций на люминесцентные свойства данных материалов. Показано, что использованием методов формования поливом из раствора и пневматическим напылением, характеризующихся различной скоростью испарения растворителя, возможно получить композиции с различным соотношением мономерной люминесценции и эмиссии агрегатов. Рассмотрен характер формирования центров эксимерной замедленной флуоресценции в полимерных композициях, допированных β -дикетонатами бора. Предложен механизм формирования таких центров, а также возможное практическое применение данного эффекта.

В пятой главе представлены исследования сенсibilизированной люминесценции β -дикетонатов дифторида бора, обоснована их практическая значимость. Приведены исследования сенсibilизации в полимерной композиции на основе двух красителей и изучен механизм переноса энергии методом время-разрешенной люминесцентной спектроскопии. Представлены результаты исследований многокомпонентных полимерных композиций, излучающих белый свет.

Научная новизна и практическая ценность работы не вызывают сомнений. Большинство представленных научных результатов получены впервые и вносят значительный вклад в создание новых функциональных материалов. Выявленные закономерности формирования спектральных свойств полимерных композиций, допированных β -дикетонатами бора, могут быть использованы в областях светотехники и скрытой маркировки.

Диссертация оформлена и изложена в логичной последовательности современным научным языком на 167 страницах, иллюстрирована большим числом схем и рисунков (91) и таблиц (14). Список литературы содержит 194 наименования. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде шести выводов, которые экспериментально обоснованы. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате и соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки). Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 15 публикациях, в том числе в 7 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в базы WoS и Scopus.

По работе можно сделать несколько замечаний:

1. Стр.5 Схема 4 - трехвалентный кислород в структурах
2. Изменение времени жизни с увеличением длины волны регистрации связано скорее не с эксимером, а энергией кванта света
3. Наличие сенсibilизированной флуоресценции в системе, требует прояснения механизма - происходит ли это по причине переноса энергии или другого процесса?
4. Стр.114 утверждение о том, что «возможна триплет-триплетная аннигиляция с формированием эксимера», вызывает сомнение. Т-Т аннигиляция требует диффузию триплетных молекул и происходит в жидкой фазе. Только при непосредственном контакте в комплексе столкновения двух триплетных молекул возможен процесс переноса энергии с образованием синглетного возбужденного состояния. Диффузия флуорофоров вряд ли возможна в пленке (твердое тело).
5. В Автореферате стр.11 «ротомер» надо писать, как «ротамер»

Высказанные замечания имеют частный характер.

В целом диссертационная работа А.А. Хребтова выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных физико-химических методов, обеспечивающих выполненному исследованию надежность и достоверность полученных результатов и выводов. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

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 важная научная задача по получению и изучению функциональных полимерных люминесцентных композиций на основе β -дикетонатов бора. Работа вносит вклад в развитие направления физической химии, связанной с разработкой перспективных люминесцентных материалов. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 Постановления № 842 "О присуждении ученых степеней" от 24.09.2013, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автор диссертации, Александр Андреевич Хребтов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Отзыв рассмотрен и одобрен на совместном семинаре Лаборатории процессов фотосенсибилизации и Лаборатории фото и хемолюминесцентных процессов Института биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук (протокол № 1 от 11 января 2023).

Трофимов Алексей Владиславович
Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)
Заведующий лабораторией процессов фото
и хемолюминесцентных процессов
ФГБНУ Института биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН

А.В. Трофимов

Почтовый адрес: 119334, г. Москва,
ул. Косыгина, д. 4
Телефон: 8-495-939-73-58
E-mail: avt_2003@mail.ru
Дата: 11 января 2023

Подпись А.В.Трофимова заверяю
Должность, Директор ИБХФ РАН
д.х.и. И.Н.Курочкин
E-mail: inkurochkin@gmail.com



1

