

## О Т З Ы В

оппонента на диссертацию Хребтова Александра Андреевича **“Полимерные люминесцентные композиции, допированные  $\beta$ -дикетонатами бора”**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Создание новых материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (изменением температуры, давления, освещенности), является одной из задач современной науки. Работа Хребтова А.А. связана с созданием, характеристикой и изучением оптических и люминесцентных свойств полимерных композиций на основе ряда соединений  $\beta$ -дикетонатов бора, установлением влияния на спектрально-кинетические характеристики этих композиций таких параметров, как полярность полимерной матрицы, концентрация допанта, скорость создания полимерной композиции. Установление таких взаимосвязей является необходимым условием для направленного поиска новых перспективных материалов, востребованных в голографии, медицине и в области создания светоизлучающих устройств. В этой связи тематика представленной диссертационной работы является перспективной и актуальной.

Диссертация имеет классическую структуру, изложена на 167 страницах и состоит из введения, пяти основных глав, выводов, списка литературы и приложения. Она содержит 91 рисунок, 14 таблиц и библиографию из 194 наименований. В первой главе представлен обзор литературы, в котором подробно рассматривается современное состояние работ в области создания полимерных люминесцентных композиций (ПЛК) на основе  $\beta$ -дикетонатов бора, в частности, наиболее подходящие полимерные матрицы, способы изготовления ПЛК, их спектральные свойства и области применения. На основе литературного обзора достаточно логично представлен материал второй главы, где дана информация о структуре изучаемых люминесцентных  $\beta$ -дикетонатов бора, основных полимерных материалах, методы приготовления и характеристики ПЛК. Полученные результаты и их обсуждение приводятся в третьей, четвертой и пятых главах диссертации. Автор последовательно рассматривает фундаментальные аспекты формирования люминесценции в изучаемых ПЛК для мономеров, агрегатов (эксимеров/эксиплексов/J-агрегатов) и смесей различных  $\beta$ -дикетонатов для выяснения параметров, позволяющих управлять конечными люминесцентными свойствами образцов.

Третья глава посвящена исследованию флуоресценции  $\beta$ -дикетонатов бора в мономерном состоянии и влиянию на их фотофизические свойства полярности полимерной матрицы. В

качестве ценного результата данной главы нужно отметить разработку подхода с использованием светопоглощающей маски, позволившего существенно подавить процессы самопоглощения и получить истинные спектры люминесценции исследуемых образцов. Установлены важные корреляции фотофизических свойств ПЛК с полярностью матрицы и структурой исходного  $\beta$ -дикетоната, в частности, продемонстрировано существование ротамеров с внутри- и внешней водородной связью, относительное количество которых может быть изменено подбором соответствующей матрицы и исходного растворителя. Для матрицы полистирола (ПС) впервые продемонстрировано образование долгоживущих эксиплексов между орто-гидроксидибензоилметанатами дифторида бора и фенильными кольцами ПС.

В главе 4 представлены результаты по изучению супрамолекулярных структур  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах и влияние на их свойства таких параметров, как начальная концентрация допанта, полярность исходной матрицы и способ формирования ПЛК. Показано, что в полимерных матрицах при концентрациях выше 0,2 %  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора могут формировать ярко люминесцирующие агрегаты с батохромным сдвигом полос люминесценции. Выход образующихся агрегатов в матрице можно регулировать скоростью формирования пленки и ее световым отжигом. Предварительное интенсивное облучение пленок приводит к формированию центров эксимерной замедленной флуоресценции Р-типа при комнатной температуре.

В пятой главе представлены результаты исследования многокомпонентных ПЛК с сенсibilизированной люминесценцией. В результате рационального подбора смеси исходных  $\beta$ -дикетонатов бора за счет каскадного переноса энергии электронного возбуждения между компонентами смеси может быть получена интенсивная сенсibilизированная люминесценция. В частности, удалось получить ПЛК, излучающую белый свет высокого качества, которая имеет перспективы для практического применения.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1) В литобзоре сравнительно мало количественной информации, касающейся квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в матрицах и растворах. Хорошо бы привести структуру состояния СВПЗ хотя бы для основного соединения, тем более, что это состояние обсуждается далее в 3 главе (стр. 70). Не хватает заключения в конце литобзора, где кратко суммировались бы основные области применения ПЛК на основе дикетонатов и перспективные для создания ПЛК соединения. Это бы позволило и лучше обосновать выбор соединений, используемых в диссертации.

2) Стр. 62, не понятны основания для вывода об исчезновении колебательной структуры в спектре люминесценции для соединения 1 и изменении структуры люминесцентного центра в возбужденном состоянии в пленке ПС (рисунок 42а). Почему не объяснить наблюдаемые спектральные эффекты изменением полярности в возбужденном состоянии, как это было сделано для соединений 4-6? То же самое замечание относится к рис. 57 на стр. 81. Насколько велика разница в полярности матриц ПС и ПК, стоило в принципе ожидать большого сольватохромного эффекта? Этот же вопрос к следующему разделу, где обсуждаются матрицы ПС, ПК и ПХВ.

3) Компоновка данных в главе 3 в целом не очень удачна, есть логические повторы, ряд спектральных свойств для одних и тех же соединений обсуждается в разных пунктах, что приводит к необходимости постоянно бегать по тексту диссертации и затрудняет понимание. Например, данные на рис. 52 (соединение 7 в смеси ПС с 1,2-дихролэтаном) обсуждаются в рамках модели двух ротамеров, а аналогичные данные на рис. 61 (люминесценция 7 в смеси ПС с 1,4-диоксаном) уже по утверждению автора (стр. 86) не объясняются в рамках данной модели и вводится необходимость эксимерной люминесценции. Правда, из дальнейшего текста можно понять, что за последнюю все же отвечает ротамер Б.

4) В работе довольно много кинетической информации, в частности приводятся времяразрешенные спектры и времена жизни различных возбужденных состояний. Но всего один пример кинетических кривых – рис. 74, причем он идет без обработки и без демонстрации инструментальной функции прибора. Судя по данным в табл. 4,5,7,8 автор не использовал глобальную обработку с одним набором временных констант, что было бы логично делать. Нет и описания процедуры построения времяразрешенных спектров. В качестве пожелания - наличие времяразрешенных спектров (рис. 58, 68, 72) позволяет из их глобальной обработки по сумме нескольких экспонент извлечь индивидуальные спектры для различных состояний. Это может дать дополнительные подтверждения предполагаемым механизмам релаксации световой энергии.

5) Технические замечания:

А) Стр. 58, формула 1, должна быть записана сумма экспонент, так как далее в тексте приведены данные обработки по двум и даже трем экспонентам.

Б) На рис. 41б приведены нормированные спектры поглощения растворов и пленки не указанного в тексте  $\beta$ -дикетоната дифторида бора. Хотелось бы знать, что за соединение люминесцирует и каково его абсолютное поглощение в пленке, чтобы понимать при каких оптических плотностях проявляется эффект самопоглощения.

В) Табл. 1, стр. 66 и Табл. 10, стр. 110. Данные по квантовым выходам и временам жизни даны с сильно завышенной точностью, например 59.65% и 1013 мс. Необходимо указывать реальную точность определения параметров, которая вряд ли лучше 10%.

Эти замечания не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации Хребтова А.А. результатов связаны характеристикой и изучением оптических и люминесцентных свойств полимерных композиций на основе целого ряда соединений  $\beta$ -дикетонатов бора, установлением влияния на спектрально-кинетические характеристики этих композиций таких параметров, как полярность полимерной матрицы, концентрация допанта, скорость создания полимерной композиции. Установление таких взаимосвязей является необходимым условием для направленного создания новых перспективных материалов, которые могут быть использованы для целей повышения эффективности фотоэлектрических преобразователей, получения эффективных люминесцентных солнечных концентраторов и органических светоизлучающих диодов.

Исследования были проведены на хорошем научном уровне с использованием современных приборов и методов оптической спектроскопии, стационарной и времяразрешенной люминесценции. Полученные экспериментальные результаты согласуются с данными квантовохимических DFT расчетов. Диссертация достаточно логично оформлена и изложена. Работы диссертанта опубликованы в ведущих российских и международных научных журналах, докладывались на ряде российских и международных конференций. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Хребтова Александра Андреевича “Полимерные люминесцентные композиции, допированные  $\beta$ -дикетонатами бора” удовлетворяет требованиям пп. 9-14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в текущей редакции), предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена проблема создания и изучения фотофизических свойств ряда полимерных люминесцентных композиций на основе  $\beta$ -дикетонатов бора, а ее автор, Хребтов А.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Поздняков Иван Павлович  
кандидат химических наук,  
специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,  
старший научный сотрудник лаборатории фотохимии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3  
Тел. 8(383) 333 23 85,  
Электронная почта: ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

16.01.2023

Согласен на включение моих персональных данных в документы,  
связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Позднее Позднюкова И.А. 16.01.2023  
Заместитель директора  
ИХКГ СО РАН  
по научной работе, к.х.н.  
Валиулин С.В.  
16.01.2023.