

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.145.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
(Министерство науки и высшего образования Российской Федерации)  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 16 февраля 2023 г. № 1

о присуждении Хребтову Александру Андреевичу, гражданину России, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Хребтова А.А. «Полимерные люминесцентные композиции, допированные  $\beta$ -дикетонатами бора» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) принята к защите 08 декабря 2022 г. (протокол № 15) диссертационным советом Д 24.1.145.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (Министерство науки и высшего образования Российской Федерации), 690022 г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159, приказ №561/нк от 03 июня 2021 г.

Соискатель, Хребтов Александр Андреевич, 07.01.1994 года рождения, гражданин России, в 2018 г. окончил Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ) по программе магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В период подготовки диссертации с сентября 2018 г. по июль 2022 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 18.06.01 «Химическая технология» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет» (ФГАОУ ВО ДВФУ).

Соискатель работает младшим научным сотрудником в лаборатории светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, ведомственная принадлежность – Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: д.х.н. Федоренко Елена Валерьевна, ведущий научный сотрудник лаборатории светотрансформирующих материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

ОППОНЕНТЫ:

1. Лукова Галина Викторовна, гражданка РФ, д.х.н. (02.00.04 – физическая химия), ведущий научный сотрудник отдела нанофотоники Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ МХ РАН).

2. Поздняков Иван Павлович, гражданин РФ, к.х.н. (01.04.07 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества), старший научный сотрудник лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ФГБУН ИБХФ РАН) в своем положительном отзыве, подписанном заведующим лабораторией фото- и хемолуминесцентных процессов, д.х.н. Трофимовым Алексеем Владиславовичем (протокол № 1 от 11.01.2023 г.), и утвержденном директором, д.х.н. Курочкиным Ильёй Николаевичем, указала, что «...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 взаимодействия между природой полимерной матрицы и спектральными свойствами таких композиций. ...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...».

В конце отзыва отмечено, что диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Хребтов А.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Соискатель имеет 15 публикаций, все работы по теме диссертации, из них 7 статей опубликовано в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, 1 патент РФ на изобретение, 7 тезисов докладов научных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Fedorenko E. V., Khrebtov A. A., Mirochnik A. G., Nefedov P. S., Lim L. A., Reutov V. A., Pavlov I. S., Sergeev A. A. The Influence of the Polymer Matrix on Luminescent Properties of Compositions Doped with Boron Chelates // Optics and Spectroscopy. 2019. Vol. 127, № 3. P. 459-462.

2. Fedorenko E. V., Khrebtov A. A., Mirochnik A. G., Ishtokina E. Yu., Reutov V. A., Lim L. A. Polymer films doped with dimethylaminostyryl β-diketonates of

boron difluoride: Spectral properties and influence of the polymer matrix // Journal of Luminescence. 2021. Vol. 235, Art. 118043. P. 1-9.

3. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Beloliptsev A. Yu., Mirochnik A. G. Polymer films doped with boron difluoride ortho-hydroxydibenzoylmethanates: Solvatochromism and solvent-induced exciplex formation // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2022. Vol. 267, Art. 120548. P. 1-10.

4. Khrebtov A. A., Fedorenko E. V., Mirochnik A. G. Laser activated room-temperature excimer delayed fluorescence of difluoroboron  $\beta$ -diketonate complexes in polymer matrix // Polymer. 2022. Vol. 256, Art. 125255. P. 1-9.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Отзывы поступили от:

1. д.х.н. **Панюшкина В.Т.** – профессора кафедры Общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»;

2. д.х.н. **Михайлова И.Е.** – профессора, главного научного сотрудника отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»;

3. д.х.н. **Гусева А.Н.** – доцента, заведующего кафедрой общей химии, директора Института биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»;

4. д.х.н. **Смагина В.П.** – доцента, проф. кафедры техносферной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»;

5. д.х.н. **Шелковникова В.В.** – заведующего лабораторией органических светочувствительных материалов ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»;

6. к.ф.-м.н. **Ионова Д.С.** – и.о. зав. лабораторией мультифункциональных супрамолекулярных систем, Центр Фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН;

7. д.х.н., доцента **Мустафиной А.Р.** – зав. лабораторией «Физико-химии супрамолекулярных систем», Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность, оригинальность и научная новизна работы, обоснованность и достоверность защищаемых положений. В отзыве д.х.н. **Панюшкина В.Т.** отмечено, что «В работе установлены корреляции между природой полимерной матрицы и спектральными свойствами  $\beta$ -дикетонатов бора. ... В целом работа производит самое благоприятное впечатление своей насыщенностью экспериментальными данными и ... возможностью практического использования». В отзыве д.х.н. **Михайлова И.Е.** указано, что «Полученные автором диссертации научные результаты являются новыми и представляют теоретический и практический интерес для широкого круга специалистов в области физической химии, электронной спектроскопии и материаловедения». В отзыве д.х.н. **Гусева А.Н.** отмечено, что «Исследованные в работе полимерные материалы могут быть использованы для увеличения эффективности преобразования солнечной

энергии в электрическую, для создания люминесцентных солнечных концентраторов, для скрытой маркировки ценных объектов».

В отзывах на диссертацию и автореферат имеются замечания и пожелания:

В отзыве д.х.н. Панюшкина В.Т.: «... в будущем следует сравнить полученные данные с другими лигандами, так как  $\beta$ -дикетонаты давно уже стали классикой для исследований». В отзыве д.х.н. Михайлова И.Е.: «...в автореферате следовало бы более подробно указать, кем были синтезированы используемые в диссертации  $\beta$ -дикетонаты бора и были ли среди них ранее неописанные соединения?». В отзыве д.х.н. Гусева А.Н.: 1. «Слишком большой объем автореферата, малый размер шрифта и малый межстрочный интервал». 2. «...желательно было указывать квантовые выходы люминесценции для объективной оценки эффективности эмиссии». В отзыве д.х.н. Смагина В.П.: «1. ...какова воспроизводимость спектров сразу после синтеза и с течением времени для композитов одного состава, полученных в идентичных условиях? Если возможно, оцените ресурс работы композитов при их практическом применении. 2. Насколько равномерно допранты распределены в полимерной матрице? 3. В автореферате сравниваются интенсивности люминесценции композитов, однако, за исключением рисунка 8, все приведенные спектры нормированы. Проводилось ли сравнение интенсивности люминесценции композитов с аналогами или стандартными люминофорами соответствующего цвета свечения?». В отзыве д.х.н. Шелковникова В.В.: «Для полноты картины по зависимости интенсивности люминесценции от поляризации матрицы, кроме значений квантовых выходов люминесценции допранта, для матриц – полистирол, поликарбонат желательно привести данные по квантовым выходам для исследованных матриц – полиметилметакрилат, поливинилбутираль». В отзыве к.ф.-м.н. ИONOVA Д.С.: «В разделе «Научная новизна» автор указывает, что впервые обнаружена замедленная эксимерная флуоресценция  $\beta$ -дикетонатов бора при комнатной температуре. Необходимо уточнение, т.к. для некоторых комбинаций такого типа этот эффект был описан ранее». В отзыве д.х.н. Мустафиной А.Р. замечаний нет.

Выбор оппонентов и ведущей организации обоснован их специализацией, близкой к теме диссертационной работы. Предложенные оппоненты обладают высокой квалификацией в области изучения люминесценции комплексных соединений и исследования их поведения в различных средах, имеют публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях, соответствующих тематике диссертации, обладают достаточной квалификацией, позволяющей оценить новизну представленных на защиту результатов, их научную и практическую значимость, обоснованность и достоверность сделанных выводов.

Ведущая организация является современным научным центром, который занимается синтезом и исследованием органических люминесцентных соединений. Отзыв ведущей организации, содержащий высокую положительную оценку актуальности темы исследования, достоверности, новизны, теоретической и практической значимости изложенных результатов, рассмотрен и одобрен на совместном семинаре лаборатории процессов фотосенсибилизации и лаборатории

фото- и хемолуминесцентных процессов Института (прот. № 1 от 11.01.2023 г.) в присутствии признанных авторитетных специалистов по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **впервые** выявлена эксимерная замедленная флуоресценция  $\beta$ -дикетонатов бора при комнатной температуре в полимерных матрицах. Отработана методика получения супрамолекулярных структур с замедленной флуоресценцией при комнатной температуре активацией полимерных композиций лазерным излучением;

– **установлены** корреляции между природой полимерной матрицы и спектральными свойствами  $\beta$ -дикетонатов бора. В полярных полимерных матрицах  $\beta$ -дикетонаты бора с сильными электронодонорными заместителями ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) и протяженной  $\pi$ -системой (диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонаты дифторида бора) проявляют положительный сольватохромный эффект;

– **выявлена** эксиплексная природа люминесценции полистирольных композиций, допированных дибензоилметанатами бора с различными заместителями у атома бора. Установлено специфическое влияние полимерной матрицы на формирование эксиплексных центров люминесценции;

– **впервые** обнаружено влияние растворителей, используемых при формировании полимерных пленок, на люминесцентные свойства  $\beta$ -дикетонатов бора. Протоноакцепторные растворители изменяют структуру молекул орто-гидроксидибензоилметанатов дифторида бора, которая стабильно фиксируется при испарении растворителя и затвердевании полимерной матрицы. Пленки одинакового состава обладают различными спектральными свойствами при использовании растворителей различной природы;

– **показано**, что агрегаты диметиламиностирил- $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах различной полярности (полистирол, поликарбонат, поливинилхлорид) обладают интенсивной флуоресценцией.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что в ходе работы были выявлены закономерности влияния полярности, природы и структуры полимерной матрицы на спектральные свойства люминесцентных композиций, допированных широким рядом соединений класса  $\beta$ -дикетонатов бора. Впервые было проведено комплексное исследование особенностей формирования супрамолекулярных структур  $\beta$ -дикетонатов бора в зависимости от способа формирования пленок и внешних воздействий (температура, излучение).

Практическая значимость. Полученные в работе полимерные люминесцентные композиции на основе  $\beta$ -дикетонатов бора могут быть использованы для целей энергосбережения и скрытой маркировки ценных объектов. Многокомпонентные полимерные композиции с интенсивной сенсibilизированной люминесценцией способны излучать белый свет с высоким индексом цветопередачи, что обуславливает перспективы их применения для целей светотехники.


Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов исследования, включающих стационарную спектрофотометрию и спектрофлуориметрию, а также люминесцентную спектроскопию с временным разрешением; воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных; публикацией результатов исследования в рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора заключается в анализе современной научной литературы и непосредственном выполнении основных экспериментов. Соискатель участвовал в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, написании статей по теме диссертационного исследования, выступал с докладами на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны пожелания и заданы вопросы, на которые соискатель Хребтов А.А. дал исчерпывающие ответы.

На заседании 16 февраля 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Хребтову А.А. учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) за решение в научно-квалификационной работе «Полимерные люминесцентные композиции, допированные  $\beta$ -дикетонатами бора» актуальных в фундаментальном и прикладном значении задач в области получения новых функциональных полимерных люминесцентных материалов для применения в светотехнике и энергосбережении, а также для целей скрытой маркировки ценных объектов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 20 докторов наук, в том числе 13 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, 7 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» присуждение учёной степени – 21, «против» – нет, «недействительных бюллетеней» – нет.

Заместитель председателя  
диссертационного совета Д 24.1.145.01  Гнеденков Сергей Васильевич  
член-корреспондент РАН

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.х.н.

 Бровкина Ольга Владимировна

17.02.2023 г.

