

«Утверждаю»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской
академии наук

д.ф.-м.н., профессор

Е.Г. Багрянская

«20» сентября 2024г.



Отзыв ведущей организации

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Курганского Ивана Викторовича «Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением»**, представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Курганского Ивана Викторовича посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса с временным разрешением (ВР ЭПР) спиновой динамики при фотовозбуждении новых соединений хромофоров не содержащих в своей структуре тяжелых атомов. **Актуальность** работы определяется широкой востребованностью фотовозбужденных в триплетное состояние молекул в различных отраслях науки и техники: от фотокатализа и фотодинамической терапии рака до молекулярной электроники и квантовой информатики. Вне зависимости от области применения фотовозбужденных в триплетное состояние молекул целенаправленный поиск наиболее эффективных молекулярных структур не возможен без систематического изучения зависимостей и выявления закономерностей в спиновой динамики фотовозбужденных молекул от их структуры, чему и посвящена работа И.В. Курганского. **Новизна** представленного исследования заключается в определении реализующихся типов интеркомбинационной конверсии для новых хромофоров типа «донор-акцептор» и хромофоров с искаженной π системой, и их зависимости от структуры изученных хромофоров. **Практическая значимость** работы состоит в том, что сделанные в рамках представленной диссертационной работы выводы о спиновой динамики формирования и эволюции фотовозбуждённых триплетных состояний для

изученных соединений в дальнейшем могут быть использованы для направленного дизайна новых хромофоров с улучшенными характеристиками в зависимости от области их применения.

Достоверность полученных в рамках диссертационной работы результатов не вызывает сомнения, поскольку они базируются на большом объеме экспериментальных данных – результаты, полученные автором методом ВР ЭПР сопоставляются и/или дополняются результатами коллег автора, полученными методами лазерного импульсного фотолиза, оптической спектроскопии, электрохимии и квантовохимических расчетов. Кроме того, результаты работы опубликованы в высокорейтинговых журналах (6 статей в журналах Q1 и Q2) и обсуждались на международных профильных конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков и 16 таблиц. Работа состоит из введения, шести глав (обзор литературы, экспериментальная часть и 4 главы основных результатов), раздела с основными результатами и выводами, списка сокращений и списка цитируемой литературы, содержащего 173 источника.

Во введении представлена актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлена цель и задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** (обзоре литературы) приводятся теоретические основы ЭПР спектроскопии фотовозбуждённых парамагнитных состояний. Обсуждаются механизмы интеркомбинационной конверсии (спин-орбитальное и спин-вибронное взаимодействия, переходы в системах со слабой связью между неспаренными электронами: радикальные пары и системы с переносом заряда) и их проявления в спектрах ВР ЭПР, а также эффекты спиновой релаксации в спектрах ВР ЭПР.

В **Главе 2** кратко приводятся особенности пробоподготовки, квантовохимических расчётов и подходов к обработке спектров ВР ЭПР. Кроме того детально описывается устройство ВР ЭПР-спектрометра, на котором автором были получены все экспериментальные результаты.

Глава 3 посвящена исследованию особенностей интеркомбинационной конверсии в новых донорно-акцепторных хромофоров на основе нафталимида. Глава состоит из трёх разделов, в каждом из которых обсуждается отдельное семейство хромофоров. В *первом разделе* обсуждаются соединения Нафталимид-Атрацен. В данном случае обе компоненты диад по отдельности способны формировать триплетное возбужденное состояние. Было показано, что диады, разделенные длинным мостиком, могут переходить в триплетное возбужденное состояние независимо как за счет интеркомбинационной конверсии, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием (СО-ИКК), так и за счет интеркомбинационной конверсии, в процессе переноса заряда, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием (СОПЗ-ИКК). В случае же диад с малыми расстояниями между компонентами СОПЗ-ИКК по скорости конкурирует с СО-ИКК на одной из компонент, при этом одного ВР ЭПР-эксперимента не достаточно для определения

механизмов формирования возбужденного триплетного состояния. В данном случае требуется серия экспериментов в растворителях с разной полярностью.

Во втором разделе Главы 3 представлены результаты исследования соединений Периленбисимид-Антрацен. Было показано, что в отличие от соединений Периленбисимид-Карбазол и Периленбисимид-Фенотиазин, для соединений Периленбисимид-Антрацен интеркомбинационная конверсия наблюдается, таким образом, использование более слабого донора в диадах на основе периленбисимида увеличивает квантовый выход триплетного состояния. Показано, что нижние триплетные уровни локализованы в основном на периленбисимиде, однако механизм интеркомбинационной конверсии доподлинно установить не удалось. В третьем разделе Главы 3 обсуждаются результаты исследования диад Периленбисимид-BODIPY. В данном случае BODIPY является еще более слабым донором по сравнению с антраценом. Данный факт в сочетании с использованием финильных мостиков в диадах позволил пронаблюдать в спектрах ВР ЭПР компоненту соответствующую образованию триплетного состояния по механизму радикал-парной интеркомбинационной конверсии (РП-ИКК). При этом основной сигнал в ВР ЭПР-спектре относится к триплетному состоянию, образованному по механизму СОПЗ-ИКК.

В Главе 4 обсуждается спиновая динамика фотовозбужденного состояния молекулы Нафталимид-Феноксазин, для которой наблюдается термически активированная замедленная флуоресценция в некоторых неполярных растворителях. Показано, что в данном случае имеет место химический обмен между триплетными состояниями с переносом заряда ($^3\text{ПЗ}$) и локализованным на нафталимиде ($^3\text{ЛВ}(\text{NI})$). Сделан вывод, что химический обмен в спектрах ВР ЭПР – маркер того, что в соединении возможно наблюдение термически активированной замедленной флуоресценции при дальнейшей модификации его структуры или экспериментальных условий.

Глава 5 посвящена исследованию семейства диад Родамин-Нафталиндиимид. Показано, что ВР ЭПР-спектры соединений данного семейства представляют собой суперпозицию двух сигналов, соответствующие состояниям $^3\text{ЛВ}(\text{NDI})$ и $^3\text{СПЗ}$, причем последнее характеризуется слабым обменным взаимодействием в радикальной паре. Время жизни ПЗ состояния диад увеличивается с увеличением расстояния между донором и акцептором и, соответственно, уменьшением величины обменного взаимодействия в радикальной паре.

В Главе 6 на примере гелицена BODIPY описано исследование влияния искажения π -структуры хромофора на эффективность интеркомбинационной конверсии. Показано, что возбужденное триплетное состояние делокализовано по всей плоскости исследованной молекулы, о чем свидетельствует меньшая величина параметра D по сравнению с таковой для других производных BODIPY. Также был сделан вывод, что проведенного обычного ВР ЭПР-эксперимента не достаточно для определения спин-селективности СО-ИКК, для данной цели требуются использовать селективные по ориентации молекул эксперименты – опыты с магнетофотоселективностью и опыты в жидких кристаллах.

Замечания по работе

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) В Главе 1 «Обзор литературы» автор сосредоточил свое внимание на описании теоретических основ ЭПР спектроскопии фотовозбуждённых парамагнитных состояний, механизмах интеркомбинационной конверсии и их проявлении в спектрах ВР ЭПР. Что, несомненно, важно для восприятия обсуждения основных результатов. Однако, практически полностью отсутствующее обсуждение текущего состояния науки применительно к исследованию фотовозбуждённых триплетных состояний, в совокупности с отсутствием раздела, посвященного постановке задачи и объектам исследования, существенно затрудняет понимание места представленной диссертации в современном научном знании.
- 2) Глава 2 «Экспериментальная часть» недостаточно информативна. В диссертационной работе автор изучает фотовозбужденные состояния молекул, однако, ни одного спектра оптического поглощения ни для одного исследованного в работе соединения не приводится. Данные спектры необходимо было привести, это в том числе сделало бы понятным выбор длины волны лазерного излучения, которое было использовано автором в том или ином эксперименте. Также стоило более подробно описать подход к моделированию спектров ВР ЭПР. Указать лишь то, что обработка производилась с использованием пакета EasySpin для MatLab недостаточно, так как пакет EasySpin представляет собой большой набор инструментов для моделирования ЭПР спектров, а какими из них и как пользовался автор остаётся неясным.
- 3) Структура Глав 3-6 представляется не совсем удачной. С целью акцентировать личный вклад, автор выделяет обсуждение результатов, которые были получены его коллегами методами, отличными от ВР ЭПР-спектроскопии, в отдельные подразделы, которые идут до обсуждения результатов автора по ВР ЭПР-спектроскопии. Это приводит к тому, что при чтении соответствующих разделов не очень понятно какие из описываемых результатов потребуются автору для анализа его результатов. Видится более оправданным обсуждение необходимых результатов дополнительных методов исследования по мере их необходимости при основном обсуждении результатов ВР ЭПР-спектроскопии.
- 4) ВР ЭПР-спектр Нафталимид-Феноксазина (Глава 4) существенно видоизменяется во времени. В тексте диссертации автор пишет: «...аналогичная эволюция сигнала ЭПР предсказывается в теории химического обмена триплетных состояний». Как, по мнению автора, химический обмен приводит к такой эволюции наблюдаемого спектра?
- 5) В главе 6 автору стоило для наглядности привести структуру соединения hely-BDP-2, также в данной главе стоило приводить величины параметров расщепления в нулевом поле не в мТл, а в МГц, как было сделано в остальных главах диссертации.
- 6) По тексту диссертационной работы встречается неудачная терминология, например разделы Главы 1 по тексту именуются главами или встречается термин «лазерный импульсный флэш фотолиз» (стр. 69, 116, 130, 154)

Заключение

Представленные замечания не снижают ценности и не затрагивают основные результаты представленной диссертационной работы. Работа соответствует пп. 1, 4 и 5 паспорта специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Текст автореферата диссертации по своей структуре и полноте полностью соответствует тексту диссертации.

Диссертационная работа **Курганского Ивана Викторовича «Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением»** полностью соответствует пп. 9-14 «Положения о присуждении учетных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Иван Викторович Курганский, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв на диссертационную работу заслушан и утверждён на объединённом научном семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. НН Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (протокол № 11 от 20 сентября 2024 г.)

Старший научный сотрудник
Лаборатории магнитной радиоспектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирский институт органической химии им. НН Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
к.ф.-м.н. (специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества)

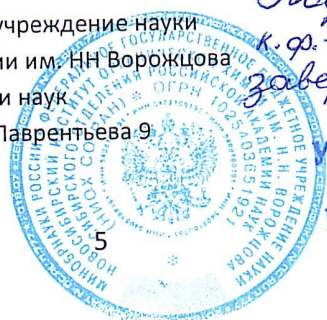
Я, Пархоменко Дмитрий Александрович, даю своё согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.150.01, и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ



Д.А. Пархоменко

20 сентября 2024 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. НН Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 9
E-mail: benzol@nioch.nsc.ru
Телефон: +7 (383) 330-88-50



Подпись
к.ф.-м.н. Д.А. Пархоменко
Заверяю

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
НИОХ СО РАН
БРЕДИХИН Р.А.


20.09.2024