

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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 ученой 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 изучению методом электронного парамагнитного резонанса с временным разрешением (ВР ЭПР) процессов интеркомбинационной конверсии (ИКК) и особенностей спиновой динамики в новых хромофорах органической природы. Работа представляет интерес как с теоретической точки зрения, так и в свете возможных практических приложений, – молекулы с высоким квантовым выходом и долгим временем жизни фотовозбуждённого триплетного состояния (\*T) могут найти своё применение в биологии, катализе, электронике. При этом отказ от тяжёлых металлов в составе фотосенсибилизаторов обеспечивает снижение стоимости и темновой токсичности указанных соединений.

Спектроскопия ЭПР с временным разрешением является одним из наиболее развитых и информативных методов изучения спиновой динамики парамагнитных состояний молекул на характерной временной шкале нано- и микросекунд. Однако сведений о механизмах интеркомбинационной конверсии в органических хромофорах, полученных этим методом, не так много, таким образом, работа автора восполняет существующие пробелы в указанной области знаний. Следует отметить, что настоящее исследование опирается также на предоставленные коллегами диссертанта результаты комплементарных методов (квантовохимические расчёты, стационарная и времяразрешенная оптическая спектроскопия и др.). Учитывая изложенное выше, выбранная тема диссертационной работы является востребованной, а её **актуальность и практическая значимость** не вызывают сомнения.

В качестве основных **научных результатов** диссертации можно отметить следующие. Установлено, что в донорно-акцепторных (Д-А) диадах антрацен(An)-нафталимид(NI) в зависимости от расстояния между донором и акцептором доминирует ИКК за счёт спин-орбитального взаимодействия в процессе переноса заряда (СОПЗ) или за счёт спин-орбитального взаимодействия отдельно на каждом из хромофоров (СО-ИКК). Показано, что двугранный угол между плоскостями донора и акцептора определяет преобладание радикально-парного (РП) или СОПЗ механизма ИКК в Д-А диадах фенилбисимид(РВІ)-дипиррометен(BDP). Обнаружено протекание химического обмена между локализованным на NI триплетным состоянием и состоянием с разделением заряда в Д-А диаде нафталимид(NI)-феноксазин(PXZ). Продемонстрировано, что в семействе диад родамин(Rho)-нафталиндиимид(NDI) реализуется спиновый контроль рекомбинации заряда при относительно слабом обменном взаимодействии ( $|J| \sim 20-30$  МГц). Показано, что в гелиценовой производной BDP эффективность ИКК может увеличиваться за счёт понижения симметрии  $\pi$ -сопряжённой системы молекулы.

Диссертационная работа содержит введение, шесть глав, раздел «Результаты и выводы», список сокращений и список литературы, состоящий из 173 наименований. Работа изложена на 170 страницах и содержит 50 рисунков и 16 таблиц.

**Во введении** автором обосновывается актуальность темы исследования, описывается степень её разработанности, формулируются цели и задачи работы.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена обзору литературы и содержит пять частей. В разделе 1.1 обзора приводится вид спин-гамильтониана и его собственные состояния для триплетного и в случае состояния с разделением заряда (CPZ). Для указанных случаев показаны характерные спектры ЭПР при бальмановской заселённости спиновых подуровней. В разделе 1.2 изложены основные принципы процесса фотовозбуждения без



изменения спина, в том числе процесса переноса заряда. Раздел 1.3 посвящён различным механизмам ИКК и их проявлению в спектрах ВР ЭПР, а именно описаны модели интеркомбинационной конверсии за счёт спин-орбитального взаимодействия и в случае слабого взаимодействия пары спинов в радикальной паре (РП). В разделе 1.4 описаны основы спиновой релаксации в трёхуровневой системе, определены основные возможные причины появления анизотропии этого процесса, приведена теория проявления химического обмена между триплетами  $^3T$  в спектрах ЭПР. В разделе 1.5 кратко объясняются причины появления анизотропии фотовозбуждения молекулы и влияние этого явления на спектры ВР ЭПР.

Во **второй главе** описаны особенности подготовки образцов для экспериментов по ВР ЭПР-спектроскопии, представлена экспериментальная установка (ЭПР-спектрометр с возможностью реализации фотовозбуждения и записи спектров при низкой температуре), приведены детали обработки и интерпретации спектров ВР ЭПР, и, наконец, указаны подробности проведённых диссертантом квантовохимических расчётов.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена изучению особенностей СОПЗ-ИКК в новых донорно-акцепторных соединениях хромофоров на основе 1,8-нафталимида методом ВР ЭПР-спектроскопии. На примере молекул NI-An (9-An-NI, 2-An-NI) и диад NI-An с фенильными линкерами (An-Ph-NI, An-MPh-NI) было изучено формирование  $^3T$  в диадах с переносом заряда. Показано, что диады, разделённые длинным мостиком, могут переходить в  $^3T$  как за счёт СО-ИКК на их компонентах, так и вследствие рекомбинации заряда по СОПЗ-ИКК механизму, причем на эффективность СОПЗ-ИКК влияет не угол между плоскостями основных компонент диады (An и NI), а торсионный угол в месте перехода между двумя молекулярными орбиталями, участвующими в переносе заряда. На следующем этапе были изучены Д-А соединения с популярным хромофором РВІ (РВІ-9-An, РВІ-2-An и РВІ-Bis-2-An). В этом случае показано, что нижние триплетные состояния молекул локализованы в основном на их РВІ-компонентах, предположен СОПЗ-ИКК механизм формирования  $^3T$  как имеющий наибольшее количество аргументов свою пользу. Наконец, была изучена фотофизика семейства Д-А соединений VDP-РВІ. В них включением Ph-мостика между донором и акцептором, а также использованием более слабого донора VDP (по сравнению с антраценом) было уменьшено электронное взаимодействие между донором и акцептором. В этом случае обнаружено, что  $^3T$  также локализовано на РВІ-компоненте, однако ИКК протекает одновременно как по радикально-парному, так и по СОПЗ-ИКК механизму.

**Четвёртая глава** посвящена изучению методом спектроскопии ВР ЭПР Д-А соединения NI-PXZ, демонстрирующего эффект термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ). На основании полученных данных, а также опираясь на результаты других методов, было показано протекание химического обмена между двумя триплетными состояниями  $^3P3 \leftrightarrow ^3L3(NI)$  ( $L3$  – локализованное возбуждённое состояние) в диаде NI-PXZ в растворителе 2-Ме-ТГФ:толуол (1:3 v/v). Сделан вывод о том, что методом времязрешённой спектроскопии ЭПР можно обнаружить существование взаимодействия между  $^3L3(NI)$  и  $^3P3$  состояниями, отвечающими за появление ТАЗФ с участием  $^1P3$  уровня, даже если оптическими методами термически активированная замедленная флуоресценция не наблюдается.

В **пятой главе** диссертации представлены результаты исследования серии Д-А диад Rho-NDI (Rho-NDI, Rho-Ph-NDI, Rho-PhMe-NDI), демонстрирующие спиновый контроль рекомбинации заряда. За счёт введения фенильного мостика и заместителей варьировались расстояние между донором и акцептором электрона и торсионные углы внутри молекул. В ходе исследования в спектрах времязрешённого ЭПР было обнаружено как проявление  $^3L3(NDI)$ , так и сигнала состояния с  $P3$ , соответствующего режиму слабого обменного взаимодействия, т.е. РП ( $|J| \sim 20-30$  МГц). Установлено, что разделение заряда при этом происходит как из  $^3L3(NDI)$ , так и из  $^1L3(NDI)$  состояния. Отмечено, что самые большие времена жизни  $P3$ -состояний в изученной серии получены для диад с наибольшими



расстояниями между донором и акцептором электрона, что соответствует наименьшим величинам обмена.

**Шестая глава** посвящена изучению влияния понижения симметрии молекулы гелицена BDP (hely-BDP) на эффективность и спин-селективность CO-ИКК. Методом ВР ЭПР-спектроскопии было обнаружено, что параметр  $D \hat{D}$ -тензора hely-BDP заметно меньше, чем у йодированного чистого BDP (BDP-2),  $\pi$ -система которого гораздо сильнее локализована. При этом установлено, что время жизни  $^*T$  hely-BDP заметно превосходит время жизни фотовозбуждённого триплетного состояния молекулы BDP-2. Полученные результаты указывают на то, что понижение симметрии  $\pi$ -системы может влиять на эффективность интеркомбинационной конверсии в изученной молекуле.

В разделе «**Результаты и выводы**» сформулированы заключительные положения диссертационной работы.

**Обоснованность, достоверность и новизна** результатов и выводов базируется на использовании апробированных подходов к проведению исследований в области ВР ЭПР с использованием современных экспериментальных установок и актуальных расчетных методов. Полученные результаты согласуются с данными комплементарных методик и литературными сведениями. Работа реализована на высоком уровне, для проведения экспериментов и анализа полученного набора данных диссертанту потребовалась большая теоретическая и практическая подготовка. Хотелось бы отметить информативный литературный обзор в диссертации, который демонстрирует глубокое понимание процессов спиновой динамики автором.

Несмотря на то, что в работе нет существенных недостатков, имеется несколько **замечаний и вопросов**.

1. В тексте диссертации присутствуют ошибки и опечатки. Например, на стр. 24, по-видимому, пропущено слово в "...мы взяли определение обменного, используемое..."; неясно, что имеется в виду в "Действие оператора  $\hat{H}_{SO}$  в виде можно разбить..." на стр. 39; не определено  $T'_1$  в формуле (45) на стр. 56; а также "...меняется с *eae-aea* на у РВІ-2-Ап и *eee-aaa* у РВІ-Bis-2-Ап..." на стр. 90; "Часть Результаты, представленных на рисунке получена..." на стр. 92; "Результатов этих методов были проанализированы..." на стр. 112 и т.д.

2. Эксперименты ВР ЭПР-спектроскопии проводились в стеклованных растворах при температуре 80 К. Есть ли какие-то подтверждения того, что "шоковая заморозка" не влияет на структуру молекул? Можно ли получить какую-либо дополнительную информацию о спиновой динамике и механизмах ИКК в системах при изучении температурной зависимости спектров?

3. В диссертационной работе используются данные большого количества взаимодополняющих методов при интерпретации результатов ВР ЭПР. Возникает вопрос о том, можно ли предсказать относительные интенсивности различных вкладов в спектрах ВР ЭПР, используя, например, знания квантовых выходов (в том числе синглетного кислорода), данные времязрешённой оптической спектроскопии, квантовохимические расчёты и т.д.

Сделанные замечания и заданные вопросы не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления.

Автореферат отражает основное содержание диссертации. Материалы диссертации опубликованы в шести статьях в высокорейтинговых международных научных журналах и представлены на трёх международных научных конференциях.

Считаю, что диссертационная работа «*Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением*» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей

редакции), а ее автор, Курганский Иван Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Комаровских Андрей Юрьевич

кандидат физико-математических наук

специальность 02.00.04 – физическая химия

старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д.3

Тел. 8(383) 330 95 15,

Электронная почта: komarovskikh@niic.nsc.ru

24.09.2024

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

Подпись Комаровских А.Ю. заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н.

24.09.2024



О.А. Герасько