

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ
ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 06.11.2024, №22

О присуждении Курганскому Ивану Викторовичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Исследование фотовозбуждённых триплетных состояний фотосенсибилизаторов на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена методом ЭПР с временным разрешением»* в виде рукописи по специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 16 июля 2024 г., протокол № 16, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Курганский Иван Викторович*, 1995 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН). В 2023 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования

«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2016 года И. В. Курганский работает в МТЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электронного парамагнитного резонанса МТЦ СО РАН.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор РАН **Федин Матвей Владимирович**, г.н.с. лаборатории ЭПР-спектроскопии, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН); г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

1. **Воронкова Виолета Константиновна**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, заведующая лабораторией спиновой физики и спиновой химии Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), г. Казань;

2. **Комаровских Андрей Юрьевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск – дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск, в своём **положительном заключении**, подписанном кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником

лаборатории магнитной радиоспектроскопии *Пархоменко Дмитрием Александровичем*, утверждённом директором НИОХ СО РАН, доктором физико-математических наук, профессором *Багрянской Еленой Григорьевной*, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Курганский И. В., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

- (1) О недостаточном освещении в литературном обзоре текущего состояния науки применительно к исследованию фотовозбуждённых триплетных состояний, в совокупности с отсутствием раздела, посвященного постановке задачи и объектам исследования, что существенно затрудняет понимание места представленной диссертации в современном научном знании
- (2) Об отсутствии в главе, посвящённой экспериментальной части, спектров оптического поглощения исследованных в работе соединений. Данные спектры необходимо было привести, что, в том числе, сделало бы понятным выбор длины волны лазерного излучения, которое было использовано автором в том или ином эксперименте. Также указывается, что 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) О недостаточности раскрытия тезиса о влиянии химического обмена триплетных состояний на эволюцию формы линии спектра нафталимид-феноксазина в главе 4 диссертации. Из текста неясно, как, по мнению автора, химический обмен приводит к такой эволюции наблюдаемого спектра?

(4) Сделан ряд замечаний технического и стилистического характера

Соискатель имеет 16 научных работ (из них 6 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Три работы опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Chen, K.; **Kurganskii, I. V.**; Zhang, X.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Fedin, M. V. Intersystem Crossing and Electron Spin Selectivity in Anthracene-Naphthalimide Compact Electron Donor-Acceptor Dyads Showing Different Geometry and Electronic Coupling Magnitudes / K. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 27. – P. 7572-7587. [doi: 10.1002/chem.202100611](https://doi.org/10.1002/chem.202100611)
2. Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Mahmood, Z.; Guan, Q. L.; Zhao, J.; Xing, Y. H.; Gurzadyan, G. G.; Fedin, M. V. Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing in Anthracene–Perylenebisimide Compact Electron Donor–Acceptor Dyads and Triads and Photochemical Dianion Formation / N. Rehmat [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2021. – Vol. 27. – № 17. – P. 5521-5535. [doi: 10.1002/chem.202005285](https://doi.org/10.1002/chem.202005285)
3. Chen, X.; Rehmat, N.; **Kurganskii, I. V.**; Maity, P.; Elmali, A.; Zhao, J.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. V. Efficient Spin–Orbit Charge-Transfer Intersystem Crossing and Slow Intramolecular Triplet–Triplet Energy Transfer in Bodipy–Perylenebisimide Compact Dyads and Triads / X. Chen [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2023. – Vol. 29. – № 61. – P. e202302137. [doi: 10.1002/chem.202302137](https://doi.org/10.1002/chem.202302137)

4. Zhang, X.; Liu, X.; Taddei, M.; Bussotti, L.; **Kurganskii, I.**; Li, M.; Jiang, X.; Xing, L.; Ji, S.; Huo, Y.; Zhao, J.; Di Donato, M.; Wan, Y.; Zhao, Z.; Fedin, M. V. Red Light-Emitting Thermally-Activated Delayed Fluorescence of Naphthalimide-Phenoxazine Electron Donor-Acceptor Dyad: Time-Resolved Optical and Magnetic Spectroscopic Studies / X. Zhang [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28. – № 37. – P. e202200510. doi: [10.1002/chem.202200510](https://doi.org/10.1002/chem.202200510)
5. Xiao, X.; **Kurganskii, I.**; Maity, P.; Zhao, J.; Jiang, X.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. A long-lived charge-separated state of spiro compact electron donor–acceptor dyads based on rhodamine and naphthalenediimide chromophores / X. Xiao [et al.] // Chemical Science. – 2022. – Vol. 13. – № 45. – P. 13426-13441. doi: [10.1039/D2SC04258D](https://doi.org/10.1039/D2SC04258D)
6. Dong, Y.; Kumar, P.; Maity, P.; **Kurganskii, I.**; Li, S.; Elmali, A.; Zhao, J.; Escudero, D.; Wu, H.; Karatay, A.; Mohammed, O. F.; Fedin, M. Twisted BODIPY derivative: intersystem crossing, electron spin polarization and application as a novel photodynamic therapy reagent / Y. Dong [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – Twisted BODIPY derivative. – № 14. – P. 8641-8652. doi: [10.1039/D1CP00948F](https://doi.org/10.1039/D1CP00948F)

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, из них 4 содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора химических наук, профессора РАН **Мартьянова Олега Николаевича**, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»;
- доктора физико-математических наук **Гафурова Марата Ревгеровича**, профессора кафедры медицинской физики, директора Института физики Федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

- кандидата химических наук **Ефимова Николая Николаевича**, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией магнитных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;
- кандидата физико-математических наук, **Акимова Александра Владимировича**, ведущего научного сотрудника Отдела строения вещества Федерального исследовательского Центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук;
- кандидата физико-математических наук **Марьясова Александра Георгиевича**, старшего научного сотрудника лаборатории магнитной радиоспектроскопии НИОХ СО РАН;

Из отзывов на автореферат один содержит только замечания стилистического характера (**Марьясов А.Г.**). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) об обосновании выбора исследованных в работе комбинаций хромофоров (**Мартьянов О.Н., Гафуров М.Р.**); (2) о влиянии разного локального окружения определённых фрагментов сложных молекул на наблюдаемые процессы и, как следствие, влиянии скорости стеклования матрицы на воспроизводимость результатов (**Мартьянов О.Н.**); (3) об отсутствии в автореферате сравнительного анализа полученных методом ВР ЭПР данных о характерных временах процессов в сопоставлении с данными других методов исследования, в том числе при других температурах (**Мартьянов О.Н.**); (4) о температурной зависимости спектров ВР ЭПР для соединения нафталимид-феноксазин, для которой наблюдались эффекты термически активированной замедленной флуоресценции и химического обмена триплетных состояний в спектрах ВР ЭПР (**Гафуров М.Р.**); (5) об отсутствии в автореферате спектров поглощения УФ-видимого диапазона,

которые могли бы обосновать выбор длин волн лазера, использованных для фотовозбуждения изученных систем (*Акимов А.В.*); (6) о проведении сравнения спектров ВР ЭПР на разных длинах волн лазера в случаях, когда образовывалось много интермедиатов (*Акимов А.В.*); (7) о целесообразности более детального анализа конкуренции механизмов интеркомбинационной конверсии на системах, близких к тем, где такая конкуренция была отмечена (*Ефимов Н.Н.*); (8) об исследовании применения изученных систем в практическом применении (фотокатализе, при разработке новых светодиодов, в фотодинамической терапии) и их эффективности (*Ефимов Н.Н.*).

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

Воронкова В. К.:

- о дополнении исследований экспериментами в жидких кристаллах и растворителях разной полярности; а также оценке различающихся скоростей гибели подуровней триплета на основе анализа временного профиля сигналов;
- об отсутствии комментариев по поводу различия параметров тонкой структуры соединений фенилбисимид-антрацен и борондипиррометен-фенилбисимид, наблюдаемые в спектрах ВР ЭПР на ближних и дальних временах после фотовозбуждения;
- об обоснованности утверждения, что «химический обмен в спектрах ВР ЭПР – маркер того, что в соединении возможно наблюдение термически активированной замедленной флуоресценции при дальнейшей модификации соединения». Также высказано замечание о том, что вывод о химическом обмене в спектре ЭПР нафталимид-феноксазина был бы более убедительным, если бы была смоделирована временная эволюция спектра;
- Сделан ряд замечаний технического и стилистического характера

Комаровских А. Ю.:

- О подтверждении того, что «шоковая заморозка» не влияет на структуру молекул и о дополнительной информации о спиновой динамике и механизмах интеркомбинационной конверсии в системах при изучении температурной зависимости спектров
- О возможности предсказания относительных интенсивностей различных вкладов в спектрах ВР ЭПР с использованием результатов других методов, приведённых в работе (например, квантовые выходы, в том числе синглетного кислорода, данные времязрешённой оптической спектроскопии, результаты квантовохимических расчётов и т. д.)
- Указывается ряд замечаний стилистического характера.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Курганского И. В. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Курганский И. В. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17. «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и изучения фотовозбуждённых состояний органических соединений, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- для всех изученных в работе соединений донор-акцептор электрона были *установлены* механизм заселения триплетного состояния и локализация его спиновой плотности;

- *показано*, что в диадах на основе антрацена и нафталимида в зависимости от расстояния между донором и акцептором, а также двугранного угла между плоскостями фенильного мостика и нафталимида, реализуются два механизма интеркомбинационной конверсии: индуцированная спин-орбитальным взаимодействием на отдельном хромофоре и индуцированная спин-орбитальным взаимодействием в процессе переноса заряда;

- *показано*, что в диадах на основе фенилбисимида и борон-дипиррометена в зависимости от двугранных углов между плоскостями донора и акцептора интеркомбинационная конверсия протекает либо по радикально-парному механизму, либо индуцируется спин-орбитальным взаимодействием при переносе заряда;

- *обнаружен* химический обмен между локализованным триплетным состоянием и триплетным состоянием с разделением заряда в диаде донор-акцептор электрона, проявляющей термически активированную замедленную флуоресценцию;

- *установлено*, что спиновый контроль рекомбинации заряда с достижением времён жизни состояния с разделением заряда ~ 100 нс в диадах донор-акцептор электрона на основе родамина и нафталиндиимида реализуется при относительно слабом обменном взаимодействии ($J/\sim 30$ МГц);

- *подтверждено*, что увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии в гелиценовой производной борон-дипиррометена относительно немодифицированного хромофора достигается за счёт понижения симметрии молекулы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате проделанной работы была существенно расширена база знаний по

механизмам формирования триплетных состояний в соединениях донор-акцептор электрона и соединениях с искажённой π -системой, улучшено понимание влияния структуры молекулы на протекание процесса переноса заряда и связанной с ним интеркомбинационной конверсии. Полученные данные могут быть использованы при дальнейших теоретических исследованиях этих процессов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в определении параметров спиновой динамики долгоживущего состояния с разделением заряда в новых компактных соединениях донор-акцептор электрона, которые могут использоваться для разработки новых соединений для фотокатализа; и обнаружении химического обмена между локализованным триплетным состоянием и состоянием с разделением заряда в донорно-акцепторной диаде, проявляющей термически активированную замедленную флуоресценцию, что может быть использовано при поиске новых соединений для органических светодиодов, основанных на этом эффекте.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов спектроскопии ЭПР с временным разрешением; *проведено* тщательное сопоставление полученных результатов с большой совокупностью экспериментальных данных, полученных методами времязрешённой нано- и фемтосекундной оптической спектроскопии, стационарной оптической спектروفотометрии, электрохимии и рентгеноструктурного анализа, а также с результатами теоретических расчётов. Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области спектроскопии ЭПР и спиновой химии.

Личный вклад соискателя состоит в проведении экспериментов ВР ЭПР-спектроскопии, их обработке, теоретических расчетах и интерпретации, а также в выполнении части квантовохимических расчётов, представленных в тексте диссертации. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задачи, разработке плана исследования и в обсуждении результатов. Подготовка статей по теме диссертации проводилась соискателем совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 1. «...механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов...»; п. 4 «Энергетическая динамика и селективное заселение электронных, колебательных и вращательных состояний; обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный энергетический обмен» и п. 5 «Поверхности потенциальной энергии химических реакций и квантовые методы их расчета; динамика движения реагентов на потенциальной поверхности; химические механизмы реакций и управление реакционной способностью; спиновая динамика и спиновая химия; методы исследования химической, энергетической и спиновой динамики»). Соискатель Курганский И. В. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании *06 ноября 2024 г.* диссертационный совет постановил: за решение научной задачи определения механизмов интеркомбинационной

конверсии, а также установлении её связи с процессами переноса заряда в ряде соединений на основе 1,8-нафталимида и дипиррометена без включения тяжёлых атомов присудить *Курганскому Ивану Викторовичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 20, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент

Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук



Поздняков Иван Павлович

08.11.2024 г.