

ОТЗЫВ

официального оппонента Алентьева Дмитрия Александровича на диссертационную работу Беловой Анастасии Станиславовны «Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения» и 1.4.3 «Органическая химия»

Диссертационная работа Беловой Анастасии Станиславовны посвящена разработке новых систем, способных к мономер-эксимерной флуоресценции в широком диапазоне длин волн, на основе силоксановых матриц различного строения (линейного, циклического и полимерного) и флуорофоров на основе нафталина и дибензоилметаната дифторида бора. Системы с мономер-эксимерной флуоресценцией вызывают большой интерес, поскольку, во-первых, они обладают большим Стоксовым сдвигом (разницей длины волны максимумов поглощения и испускания), а во-вторых, соотношение интенсивностей излучения мономеров и эксимеров чувствительно к различным внешним факторам среды, таким как pH, температура, полярность, наличие каких-либо ионов металлов или органических молекул. Эти особенности дают возможность применения систем с мономер-эксимерной флуоресценцией в различных прикладных областях, таких как, например, создание светоизлучающих слоёв в светодиодах, в том числе излучающих белый свет, визуализация внутриклеточных органелл или процессов, создание высокочувствительных сенсоров для определения температуры, ионов металлов, органических веществ и т.д., что определяет **актуальность этого направления исследований**. Системы с мономер-эксимерной флуоресценцией, как правило, представляют собой молекулы, состоящие из нескольких флуорофорных фрагментов, привитых на матрицу, обеспечивающую необходимое для формирования эксимеров пространственное расположение флуорофорных фрагментов. Одним из наиболее привлекательных классов соединений для создания таких матриц являются силоксаны, что обусловлено, с одной стороны, низким барьером вращения связи Si–O–Si, а с другой стороны – уникальной химией кремнийорганических соединений, позволяющей простым путём синтезировать широкий спектр соединений такого строения, какого было бы трудно достичь с использованием связей C–C, таких как, например, циклические силоксаны, силсесквиоксаны, а также возможностью прививки различных заместителей путём универсальной реакции гидросилилирования. В работе Беловой А.С. именно силоксановые матрицы и были обоснованно выбраны в качестве носителей для

флуорофоров, и с этой целью был синтезирован широкий круг метил- и фенилзамещённых олиго- и полисилоксанов, что успешно позволило диссертантке систематически исследовать влияние строения силоксановых матриц на флуоресценцию полученных хромофорных систем. В качестве флуорофоров были выбраны нафталин, ранее широко применявшийся для создания систем с мономер-эксимерной флуоресценцией, и производные дибензоилметаната дифторида бора, для которого ранее были обнаружены высокий квантовый выход флуоресценции, высокий коэффициент экстинкции, и высокая фотостабильность, однако систематических исследований систем с силоксановыми матрицами до данной работы не проводилось. На основе этих флуорофоров и силоксановых матриц в работе Беловой А.С. получено большое число новых систем с различным числом флуорофорных фрагментов, а также соответствующие им модельные соединения с одним флуорофорным фрагментом, и впервые изучены их фотофизические свойства, что и определяет **научную новизну исследования**. **Научная значимость** диссертационной работы Беловой А.С. определяется обоснованным выбором объектов исследований и систематическим изучением влияния различных параметров, таких как длина силоксанового спейсера, наличие в его структуре фенильных заместителей, полярность растворителя, температура, на процесс образования эксимеров в этих системах. **Практическая значимость исследований**, проведённых в диссертационной работе, подтверждается полезными прикладными свойствами, обнаруженными для ряда исследованных систем, а именно: флуоресценцией, позволяющей создавать органические светодиоды с белым светом, чувствительностью к температуре и полярности растворителя, дающей возможность использовать созданные системы в качестве сенсоров, успешными экспериментами по окрашиванию клеток.

Диссертационная работа изложена на 191 странице, построена по традиционной схеме и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список литературы, включающий 413 библиографических ссылок, и список научных публикаций автора по теме диссертации.

Во *введении* автором в достаточно полной мере обозначена актуальность, новизна и научно-практическая значимость исследования. Стоит отметить, что в начале введения приведено определение эксимеров, эксимерной флуоресценции, и рассмотрены особенности этого явления, что значительно упрощает понимание работы потенциальным читателем.

Литературный обзор, представленный автором, состоит из шести разделов. Первые два раздела посвящены синтезу и свойствам силоксанов и β -дикетонатов

дифторида бора. В разделах описаны известные в литературе методы синтеза этих соединений и их особенности. Третий и четвёртые разделы посвящены эксимерной флуоресценции. В них автор подробно описывает историю обнаружения и особенности этого явления, рассматривает существующие в литературе данные о системах с различными органическими флуорофорами на основе олигоароматических, гетероциклических соединений и β -дикетонатов дифторида бора, способных к эксимерной флуоресценции. В пятом разделе рассмотрены матрицы, применяемые для создания этих систем, обозначены преимущества силиконовых матриц. Шестой раздел кратко обобщает приведённые литературные данные и обосновывает необходимость продолжения исследования систем с эксимерной флуоресценцией. Литературный обзор изложен логично и последовательно, и в нём представлены и обсуждены все необходимые для работы литературные данные.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе «Обсуждение результатов». Глава разбита на четыре больших раздела. Первый раздел посвящён синтезу исходных силиконовых матриц. В разделе описаны схемы синтеза фенилзамещённых олигосилоксанов, циклических силиконов и полисилоксанов, содержащих связи Si–H. Используемые методики синтеза основываются на хорошо известных в химии кремнийорганических соединений реакциях силанолов с галогенсиланами, гидролитической конденсации алкоксисиланов, полимеризации циклических силиконов с раскрытием цикла. Следующие два раздела представляют собой ключевую часть работы и включают синтез и исследование фотофизических свойств хромофорных систем на основе нафталина (второй раздел) и двух производных дибензоилметаната дифторида бора (третий раздел). В каждом из этих разделов в начале описан синтез хромофорных систем, а затем исследование их свойств. Во всех случаях для синтеза был использован универсальный подход, основанный на реакции каталитического гидросилилирования олефинов силанами со связью Si–H. Применение этого подхода успешно позволяло автору с приемлемыми выходами получать довольно сложные по строению соединения. Для исследования фотофизических свойств использовали методы спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Сильными сторонами этой части исследования являются: сравнение фотофизических свойств систем с мономер-эксимерной флуоресценцией и модельных соединений, содержащих один флуорофорный фрагмент; широкое варьирование полярности растворителя и состава смесей растворителей и, соответственно, оценка влияния этих факторов на флуоресценцию исследуемых систем, в том числе и количественная; систематическое исследование таких факторов, как длина силиконового линкера в линейных системах, температура (в случае

полимерных систем), на эксимерную флуоресценцию. В качестве положительного момента также стоит отметить наглядный стиль изложения результатов, обилие иллюстративного материала. В заключительном разделе главы обсуждаются свойства исследованных систем, обладающие потенциалом для прикладного применения. В частности, отмечается, что ряд систем на основе дибензоилметаната дифторида бора имеет координаты цветности, близкие белому цвету, что даёт возможность создавать на их основе белые органические светодиоды. Также приведены исследования окрашивания клеток синтезированными соединениями и связанные с этим направлением применения исследования гидролитической стабильности. Отмечается чувствительность флуоресценции к природе различных клеточных структур, что может быть использовано для исследования живых систем. Исходя из приведённых в этом разделе данных, можно сделать вывод, что полученные в работе результаты обладают большим потенциалом для практического применения.

В *экспериментальной части* представлено описание использованных в работе методов анализа и исследования, методик синтеза силоксановых матриц различного строения, органических флуорофоров (нафталина и двух производных дибензоилметаната дифторида бора), хромофорных систем на основе силоксанов и органических флуорофоров. Каждое синтезированное соединение в полной мере охарактеризовано современными физико-химическими методами: ЯМР- и ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, гель-проникающая хроматография (в случае полимеров). Методики синтеза описаны достаточно подробно, и нет никаких сомнений в том, что, в случае необходимости, их удастся успешно воспроизвести.

Раздел «*Выводы*» логично завершает содержательную часть работы. Все выводы являются хорошо обоснованными и напрямую следуют из раздела «Обсуждение результатов». В разделе присутствует описание перспектив дальнейшего развития работы, что, несомненно, является положительным моментом работы.

Диссертационная работа Беловой А.С. написана хорошим научным языком, изложена логично. Особенно стоит отметить, что в тексте работы практически отсутствуют опечатки, орфографические и стилистические ошибки. Полученные в работе результаты имеют высокий научный уровень и не вызывают сомнений.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, в том числе в высокорейтинговых изданиях квартиля Q1, из чего следует, что полученные результаты признаны международным научным сообществом, что, в свою очередь, дополнительно подтверждает их высокий научный уровень. Результаты работы также представлены в 17

тезисов докладов на конференциях, среди которых имеется большое количество международных.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Для синтеза соединения **17 b** используется дополнительная стадия с тетраолом. Не проще ли было бы его синтезировать так же, как и метилзамещённый циклический силоксан, напрямую из металлосилоксана?

2. В работе неоднократно отмечается, что эксимерная флуоресценция систем на основе дибензоилметаната дифторида бора более интенсивная в неполярных растворителях, таких как гексан и циклогексан, и менее интенсивная в неполярных растворителях. Однако в толуоле интенсивность эксимерной флуоресценции ближе к интенсивности флуоресценции в этаноле, ацетонитриле, дихлорметане, хотя толуол тоже является неполярным. С чем это может быть связано?

3. В полимере **Pol-25** намного больше боковых заместителей, чем в **Pol-200**, и можно было бы предположить, что он будет обладать существенно более высокой температурой стеклования. Чем можно объяснить то, что их температуры стеклования практически не отличаются?

4. Молекулярно-массовые распределения полимеров **48** и **49**, приведённые на рисунках 119 и 120, широкие и мультимодальные, что объясняется образованием агрегатов, обусловленным взаимодействием хромофоров между различными макромолекулами. Следовательно, значения M_w этих полимеров, приведённые в работе, являются завышенными. Возможно ли математическими методами обработать кривые ГПХ так, чтобы определить молекулярные массы полимеров без учёта этих агрегатов?

5. В работе изучено большое количество силоксановых матриц: линейные, циклические, полимерные. В качестве пожелания, хотелось бы видеть итоговый анализ сравнения фотофизических свойств систем на основе этих матриц между собой.

6. В тексте несколько отличаются обозначения полимеров в разных местах работы. Например, стр. 69: **Distr-Naph** и **Term-Naph**, стр. 78: **Распр-Naph** и **Терм-Naph**.

Все вышеуказанные вопросы и замечания имеют частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа является законченным научным исследованием, обладает значительной научной

новизной, а её результаты обладают большим потенциалом как для практического применения, так и для дальнейших фундаментальных исследований.

Таким образом, диссертационная работа Беловой Анастасии Станиславовны «Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн» **соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утверждённом Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Белова Анастасия Станиславовна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

кандидат химических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения)

Телефон: +7(917)529-78-11

Email: d.alentiev@ips.ac.ru

Алентьев Дмитрий Александрович

"10" апреля 2023 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Почтовый адрес: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29

Телефон организации: +7(495)955-42-01

Адрес электронной почты организации: director@ips.ac.ru

Подпись кандидата химических наук, научного сотрудника Алентьева Дмитрия Александровича удостоверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, доктор химических наук, доцент



Костина Юлия Вадимовна

10 апреля 2023 г.