

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.02,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А. Н. НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 апреля 2023 г. № 3

О присуждении Беловой Анастасии Станиславовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн» по специальностям 1.4.7. Высокмолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия **принята к защите** 31 января 2023 г. (протокол № 2) диссертационным советом 24.1.161.02, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Белова Анастасия Станиславовна, 4 мая 1996 года рождения, окончила в 2018 г. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию «Химик. Преподаватель химии».

В период подготовки диссертации Белова Анастасия Станиславовна обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2018 по 2022 год, в настоящее время работает в лаборатории Кремнийорганических соединений в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация «Дизайн, синтез и свойства новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн» выполнена в лаборатории Кремнийорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук, академик РАН **Музафаров Азиз Мансурович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории Кремнийорганических соединений;

кандидат фармацевтических наук **Кононевич Юрий Николаевич**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории Кремнийорганических соединений.

Официальные оппоненты:

Алентьев Дмитрий Александрович - кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, научный сотрудник лаборатории Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, г. Москва;

Зайцев Кирилл Владимирович - доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений, г. Москва;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем

положительном отзыве, подписанном и.о. ректора, доктором технических наук, профессором И.В. Воротынцевым, (заключение составлено Бредовым Н.С., кандидатом химических наук, доцентом кафедры химической технологии пластических масс и Переваловым В.П., доктором химических наук, заведующим кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей) указала, что диссертационная работа Беловой А.С. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу и имеет существенное значение для химии высокомолекулярных соединений и органической химии, а **научная новизна, практическая и теоретическая значимость** работы не вызывает сомнений, так как автором получен ряд новых результатов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания молекулярных структур с заданной геометрией на основе органических флуорофоров и силоксановых матриц различного строения, свойства которых изменяются при воздействии внешних факторов (температура, растворитель, механическое воздействие). Подобные мультихромофорные системы востребованы в OLED-технологиях в качестве люминесцирующих компонентов для генерации "белого света", являются перспективными флуорофорами с большим временем жизни для целей биовизуализации, а также могут найти применение в качестве сенсоров для детектирования различных органических соединений, катионов металлов и клеточных структур.

По актуальности, новизне экспериментального материала и достоверности выводов представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Белова Анастасия Станиславовна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 1.4.3. Органическая химия.

Результаты работы Беловой А.С., содержащие данные исследования мономер-эксимерной флуоресценции соединений на основе органических

флуорофоров и силоксановых матриц линейного, циклического и полимерного строения, рекомендованы к ознакомлению и использованию в области химии высокомолекулярных соединений, а также в органической химии: Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБОУ ВО «МИРЗА - Российский технологический университет», ФГ АОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ФГ АОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФБГУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) и др.

Соискатель имеет **45** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 23 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, опубликовано 6 статей.

Работы по теме диссертации включают 6 статей в журналах первого (3 статьи), второго (2 статьи) и третьего квартиля (1 статья). Диссертационное исследование представлено в 17 тезисах докладов на конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1) Kononevich Yu. N. Synthesis and properties of new dibenzoylmethanatoboron difluoride dyads connected by flexible siloxane linkers / Yu. N. Kononevich, A. S. Belova, V. A. Sazhnikov, A. A. Safonov, D. S. Ionov, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, A. M. Muzafarov // Tetrahedron Lett. — 2020. — V. 61. — № 31. — P. 152176.

2) Belova A. S. Solvent-controlled intramolecular excimer emission from organosilicon derivatives of naphthalene / A. S. Belova, Yu. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov, A. A. Safonov, D. S. Ionov, A. A. Anisimov, O. I. Shchegolikhina, A. M. Muzafarov // Tetrahedron. — 2021. — V. 93. — P. 132287.

3) Ionov D. S. Hydrolytic Stability and Photostability of Boron Complexes of Dibenzoylmethane with Various Substituents at the Boron Atom / D. S. Ionov, I. V. Ionova, N. A. Lobova, Yu. N. Kononevich, A. S. Belova, D. A. Burgart, V. A. Sazhnikov, A. M. Muzafarov, M. V. Alfimov // High Energy Chem. — 2021. — V. 55. — № 5. — P. 368–374.

4) Kononevich Yu. N. Novel DBMBF₂-BODIPY dyads connected via flexible linker: synthesis and photophysical properties / Yu. N. Kononevich, A. S. Belova, D. S. Ionov, V. A. Sazhnikov, A. A. Pakhomov, M. V. Alfimov, A. M. Muzafarov // New J. Chem. — 2022. — V. 46. — № 26. — P. 12739–12750.

5) Belova A. S. Intramolecular H-Type Dimer and Excimer Formation in Dibenzoylmethanoboron Difluoride Dyads Connected via Diphenylsiloxane Linkers / A. S. Belova, Yu. N. Kononevich, V. A. Sazhnikov, D. S. Ionov, A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, P. V. Dorovatovskii, M. V. Alfimov, A. M. Muzafarov // Dyes Pigm. — 2022. — V. 208. — P. 110852.

6) Belova A. S. Polydimethylsiloxanes with grafted dibenzoylmethanoboron difluoride: synthesis and properties / A. S. Belova, A. G. Khchoyan, T. M. Il'ina, Yu. N. Kononevich, D. S. Ionov, D. A. Khanin, A. M. Muzafarov // Polymers. — 2022. — V. 14. — № 23. — P. 5075.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

- 1) от Фоминой М.В., к.х.н., старшего научного сотрудника Центра фотохимии РАН, Федерального государственного учреждения ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН. Отзыв содержит замечание, а именно: автор не сравнивает между собой силоксановые матрицы различного строения и не демонстрирует, какие же силоксаны являются наиболее эффективными матрицами для прививки флуорофоров.
- 2) от Анохиной Т.С., к.х.н., и.о. заведующего лабораторией полимерных мембран ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Отзыв содержит замечание, а именно: на странице 22 опечатка во фразе «преобладала флуоресценции мономера», должно быть «преобладала флуоресценция мономера».

3) от Дроздова Ф.В., к.х.н., заведующего лабораторией «Молекулярного конструирования полимерных нанообъектов» ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. Отзыв не содержит замечаний.

В отзывах на автореферат указывается, что тема диссертационной работы является актуальной и направлена на создание новых олигомерных и полимерных структур на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров, а также на изучение фотофизических свойств полученных систем с варьируемыми в зависимости от внешних воздействий (растворитель, температура, механическое воздействие) свойствами. Диссертационная работа Беловой А.С. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что к.х.н. Алентьев Д.А. – специалист по синтезу и исследованию новых полимеров на основе кремнийсодержащих углеводородов, д.х.н. Зайцев К.В. – специалист в области синтеза и исследования органических и элементоорганических комплексов элементов 14-ой группы (Si, Ge, Sn, Pb).

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) – один из ведущих многопрофильных химико-технологических высших учебных заведений, в котором проводятся исследования как в области химии высокомолекулярных соединений, так и органического синтеза.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены важные результаты, обладающие **научной новизной**:

разработан метод синтеза новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц (линейного, циклического, полимерного строения) и органических флуорофоров (производных нафталина и дибензоилметаната дифторида) с мономер-эксимерной флуоресценцией;

показано, что полученные системы способны изменять свои эмиссионные характеристики под влиянием температуры, природы растворителя, механического воздействия.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что:

установлены корреляции «структура-свойство» между строением силоксановой матрицы, силоксанового спейсера и фотофизическими характеристиками полученных мультихромофорных систем на основе нафталина и производных дибензоилметаната дифторида бора;

расширены знания о поведении мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц и органических флуорофоров, способных образовывать внутримолекулярные Н-димеры в основном состоянии и эксимеры в возбужденном состоянии, что способствует более глубокому пониманию процессов агрегации данных структур в растворе и конденсированном состоянии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что полученные мультихромофорные соединения проявляют свойства, позволяющие потенциально использовать их в качестве светоизлучающего слоя для OLED-приложений с монофлуорофорным белым излучением, в биовизуализации, в качестве температурных, механо- и сольватохромных сенсоров.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с помощью надёжных экспериментальных методов, использован широкий спектр современных физико-химических методов исследования – ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия (на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si), масс-спектрометрия и гель-проникающая хроматография. Изучение оптических свойств проводилось методами электронной абсорбционной, стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии. Термические свойства полимеров исследованы методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и термомеханического анализа. Вязкоупругие свойства полимеров изучены методом реометрии в осцилляционном режиме.

Личный вклад соискателя является основным на всех этапах диссертационного исследования и состоит в анализе литературных данных, обсуждении задач, поиске и разработке методик синтеза исходных соединений и мультихромофорных систем, подготовке и проведении экспериментов, регистрации спектров поглощения и испускания, интерпретации полученных

результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

- 1) Как вы оцениваете перспективу использования полимерных структур, содержащих флуорофоры?
- 2) Каким образом образуются эксимеры в полимерах? Они изначально образуются в растворах полимеров?
- 3) В чем преимущество полимеров с привитыми группами флуорофоров по сравнению со смесями полимеров с индивидуальными флуорофорами?
- 4) Проведите сравнение эффективности образования эксимеров для силоксановых матриц разного строения, которые вы использовали.
- 5) Какие у вас есть доказательства образования H-димеров?
- 6) Измеряли ли вы времена жизни эксимеров?
- 7) В работе вы обсуждаете образование внутримолекулярных эксимеров, но они могут быть и межмолекулярными. Как вы устанавливали образование именно внутримолекулярных эксимеров?
- 8) Каков был принцип выбора растворителей?
- 9) Для синтеза соединения 17 b используется дополнительная стадия с тетраолом. Не проще ли было бы его синтезировать так же, как и метилзамещенный циклический силоксан, напрямую из металлосилоксана?
- 10) В полимере Pо1-25 намного больше боковых заместителей, чем в Pо1-200, 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?
- 11) Для синтеза замещенных дибензоилметанатов дифторида бора использованы Ph- и 4-MeOC₆H₄-производные. Почему в работе не представлены арильные производные, содержащие электроноакцепторные заместители (Hal, C₆F₅, CN, NO₂ и т.п.)?

Соискатель Белова А. С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

- 1) Переход от низкомолекулярных соединений к полимерам с флуорофорами дает возможность получать не только растворы, но и материалы, пленки, покрытия и исследовать их свойства. Следовательно, полимерная часть работы является самой важной и перспективной для дальнейших исследований.
- 2) Начальная стадия агрегации флуорофоров происходит в растворителе, а после упаривания растворителя флуорофоры находятся в состоянии димеров в полимере, что подтверждается спектрами флуоресценции полимеров в твердом виде, где в основном присутствует флуоресценция эксимера.
- 3) Прививка флуорофоров на полимерные матрицы позволяет избежать неоднородного распределения флуорофоров в полидиметилсилоксане.
- 4) Согласно спектрам испускания метильного и фенильного линейных силоксанов и двух циклов с метильным и фенильным заместителем, эффективность образования эксимеров выше для циклов, вне зависимости от типа заместителя, так как в циклической структуре достигается очень высокая локальная концентрация флуорофоров, в отличие от димеров в линейных силоксанах, где они достаточно мобильны.
- 5) Н-димеры – это димеры, которые образуются в основном состоянии, и в спектре поглощения происходит гипсохромный сдвиг (в коротковолновую область спектра). Об образовании димеров в основном состоянии свидетельствует уменьшение интенсивности полосы 0-0 перехода у димеров и тетрамеров по сравнению с модельными соединениями.
- 6) Для модельных соединений время жизни флуоресценции составило 1-2 нс. Если переходить к растворам димеров, то регистрируется три времени жизни флуоресценции – около 1, 5 и 50 нс. Самое короткое время жизни соответствует времени жизни мономера, а два других – двум различным типам димеров.
- 7) Для изучения димерных и тетрамерных систем в работе были использованы растворы с концентрациями 10^{-6} моль/л и 10^{-7} моль/л. Свидетельством

образования именно внутримолекулярных эксимеров является отсутствие изменения вида спектров флуоресценции при изменении концентрации растворов.

- 8) Был выбран ряд растворителей с качественно различными свойствами: этанол является полярным протонным растворителем, ацетонитрил – полярный, апротонный, дихлорметан – средней полярности, толуол – ароматический, циклогексан и гексан – неполярные и алифатические.
- 9) В работе для синтеза стереорегулярных циклических силоксанов с метильными и фенильными заместителями были использованы два различных пути синтеза. Действительно, в обоих случаях можно использовать подход, минуя стадию получения тетрола. В случае с фенильным циклосилоксаном с точки зрения выходов и загрузок исходных реагентов более оптимален синтез через стадию получения тетрола.
- 10) В полимере Pol-25 практически в 10 раз больше флуорофоров, чем в Pol-200, но температура стеклования отличается незначительно, на 4 градуса (-121 °С и -125 °С). Это можно объяснить тем, что при прививке флуорофора в каждое двадцать пятое звено полимера, флуорофор не оказывает влияние на гибкость цепи, межмолекулярное взаимодействие, то есть не изменяет размер сегмента Куна полимера.
- 11) В работе представлен синтез и изучение систем на основе незамещенного производного дибензоилметаната дифторида бора и его аналога с электронодонорным заместителем (метокси-группой), так как он обладает лучшей гидролитической стабильностью и более высоким квантовым выходом. Изучение систем с другими производными, в том числе электроноакцепторными является предметом дальнейшего изучения.

На заседании 27 апреля 2023 г. диссертационный совет принял решение: за разработку методов синтеза новых мультихромофорных систем на основе силоксановых матриц (линейного, циклического, полимерного строения) и органических флуорофоров (производных нафталина и дибензоилметаната дифторида бора) с мономер-эксимерной флуоресценцией в широком диапазоне длин волн и установление корреляции «структура-свойство» между строением

силоксановых матриц и фотофизическими характеристиками полученных мультихромофорных систем присудить Беловой Анастасии Станиславовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения и 3 доктора наук, приглашенных на разовую защиту, по специальности 1.4.3. Органическая химия, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 3 человека, проголосовали: за 19, против 0, недействительных бюллетеней 1.

Заместитель председателя диссертационного
совета 24.1.161.02, д.х.н., профессор

Серенко Ольга Анатольевна

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.1.161.02, к.х.н.

Беломоина Наталия Михайловна

27. 04. 2023 г.

