

Довідка про творчий внесок у роботу

Кулініча Андрія Володимировича

Виконання поданого на здобуття премії Президента України для молодих вчених циклу робіт охоплює великий період, що включає навчання Кулініча А. В. в аспірантурі (2004-2007 рр.) й захист дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (2007 р.) та його подальшу наукову роботу в Інституті органічної хімії НАН України на посадах молодшого наукового співробітника (вересень-грудень 2007 р.), наукового співробітника (січень-вересень 2008 р.), старшого наукового співробітника (з листопада 2008 р. по теперішній час). Отримані протягом 2008-2020 рр. результати узагальнені Кулінічем А. В. у дисертації на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук (2020 р.).

Творчий внесок претендента був визначальним на всіх етапах роботи. Він включав формування основного її наукового напряму, аналіз та систематизацію літературних даних, проведення квантово-хімічних розрахунків, планування та здійснення частини експериментальних досліджень, узагальнення та оформлення отриманих результатів. [У постановці задач, обговоренні результатів, а також виборі об'єктів дослідження брав участь член-кореспондент НАН України, професор Іщенко О. О.]

Основні наукові результати роботи. На основі комплексного дослідження рядів синтезованих мероціанінів, із широким залученням квантово-хімічних розрахунків, установлені загальні закономірності, які зв'язують спектрально-флуоресцентні властивості з їх будовою у газовій фазі, рідких та твердих розчинах, кристалічному стані та в присутності наночастинок різної природи, а також виявлені чинники, що їх визначають.

Уперше проаналізовані структура та властивості мероціанінів у збудженному флуоресцентному стані S_1 . Виявлено, що в порівнянні з основним станом S_0 флуоресцентний стан мероціанінів має більшу електронну симетрію хромофора, наближаючись до структури ідеального поліметину. Виявлено новий тип безвипромінювальної дезактивації флуоресцентного стану мероціанінів, що визначається присутністю низько розташованих заборонених $\pi\pi^*$ збуджених станів. На основі отриманих даних розроблені наукові засади дизайну мероціанінів із високим квантовим виходом флуоресценції.

Всупереч традиційним уявленням, показано, що структура диполярного полісну може досягатися для мероціанінів у неполярних середовищах, а також у кристалі без молекул розчинника в упаковці, визначаючись лише донорно-акцепторними властивостями кінцевих груп та довжиною хромофору.

Запропоновані нетрадиційні підходи до керування спектрально-флуоресцентними властивостями мероціанінів шляхом додавання детонаційних нанодіамантів, вуглецевих нанотрубок та плазмонних наночастинок металів, які відкривають нові можливості їх практичного застосування.

Виявлено, що мероціаніни, незважаючи на їх несолеподібну структуру, здатні сильно агрегувати в полімерних матрицях. Показано, що ці процеси впливають не тільки на спектральні властивості, але й на фотогенерацію зарядів у таких композитах, яка відповідає за їх фотопровідність, фотовольтаїчний ефект і голографічну ефективність. Запропоновані шляхи подолання агрегації як за рахунок варіювання полярності полімеру, так і за рахунок хімічної модифікації мероціанінів.

Науково-практичні результати. Синтезовані ряди нових мероціанінів, які характеризуються широким набором спектральних властивостей і серед яких виявлені сполуки перспективні як компоненти світлоочутливих матеріалів для фототермопластичної голографії, фотовольтаїки, електролюмінесценції тощо. Запропоновані кореляційні рівняння, які забезпечують швидку й точну оцінку положення рівнів HOMO та LUMO поліметинів різної хімічної будови та йонності. Створені нові фотовольтаїчні композити на основі мероціанінів та карбазол-вмісних полімерів (*патент України 115954 від 10.05.2017*). Розроблені сенсибілізовані мероціанінами полімерні фотонапівпровідникові голографічні середовища для неруйнівного контролю деталей, які характеризуються високою селективністю та не потребують спеціального захисту від розсіяного світла (*патент України 100823 від 25.01.2013*). Створені ефективні активні лазерні середовища на основі мероціанінів і наночастинок срібла, які характеризуються низьким порогом генерації та високим ККД.

Знайдені закономірності, які пов'язують електронну будову та спектрально-флуоресцентні властивості мероціанінів з їх будовою й природою середовища, стали основою для цілеспрямованого дизайну барвників. Зокрема, розроблені хромофори, інтенсивні смуги поглинання й флуоресценції яких лежать у практично важливій близькій ПЧ області спектру. Створені мероціаніни з рекордною сольватохромією, для яких не тільки забарвлення, але й квантовий вихід флуоресценції закономірно залежать від полярності середовища, що робить їх перспективними зондами полярності для біомедичних досліджень.

Виявлений високий ступінь зв'язування мероціанінів із гідрозолями нанодіамантів може бути використаний для доставки ліків і зондів на основі мероціанінів на платформі нанодіамантів без ковалентного зв'язування з нею.

За період наукової діяльності Кулініч А. В. опублікував загалом 69 статей [із яких 65 індексуються в наукометричній базі даних Scopus, 60 у базі Web of Science] — 56 із них включені до даного циклу праць, отримав 1 патент України на винахід і 2 патенти України на корисну модель. Станом на 16 лютого 2021 року загальна кількість посилань на публікації претендента складає: Scopus — 611 (h-індекс 13), Web of Science — 622 (h-індекс 13), Google Scholar — 931 (h-індекс 17).

ОЗНАЙОМЛЕНІЙ:

с.н.с., доктор хім. наук

Кулініч А. В.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор Інституту органічної хімії НАН України
доктор хім. наук, професор,
академік НАН України

Кальченко В. І.

