

## Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу Федоренко Елены Валерьевны «β-Дикетонаты дифторида бора: молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия**

Диссертация Федоренко Е.В. посвящена изучению методов синтеза, строения, люминесцентных и фотохимических свойств новых β-дикетонатов дифторида бора. В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств β-дикетонатов дифторида бора. Это связано в первую очередь с уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами этого интересного класса соединений: интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем ИК диапазоне, способностью к формированию эксимеров и эксиплексов, размернозависимыми и механохромными свойствами. Получение новых перспективных оптических материалов с высокой интенсивностью люминесценции и фотостабильностью невозможно без глубокого понимания взаимосвязи геометрического, электронного строения и люминесцентных и фотохимических свойств β-дикетонатов дифторида бора и полимерных материалов на их основе. Сведения по этому кругу вопросов до настоящего времени остаются весьма ограниченными. Поэтому актуальность диссертационной работы Федоренко Е.В. направленной на решение отмеченных проблем, не вызывает сомнений.

Диссертационная работа содержит 7 глав, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 381 наименование и приложения. Диссертация изложена на 383 страницах, содержит 212 рисунков и 47 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, проведен анализ научной периодики по направлению исследований, обозначена цель, задачи, научная новизна, практическая значимость работы, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы литературные данные о синтезе, кристаллическом и электронном строении, химических, фотохимических и спектральных свойствах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора.

Во второй главе приведены оригинальные методики получения  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Здесь же приведены данные по экспериментальным методам исследования полученных соединений и полимерных материалов.

В третьей главе проведен анализ влияния донорно-акцепторных свойств  $\alpha$ -заместителей и стерического фактора на люминесцентные свойства  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Показано, что к батохромному смещению спектра мономерной люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора приводят: увеличение  $\pi$ -системы молекулы, которое достигается, увеличением числа конденсированных ароматических колец в  $\alpha$ -заместителе; введение заместителя в *орто*-положение фенильного кольца, исключающее возможность свободного вращения  $\alpha$ -заместителя; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в  $\alpha$ -положениях  $\beta$ -дикетонатного цикла. Методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии для ряда диметиламиностирил производных  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина впервые обнаружено, что люминесценция осуществляется не только с первого синглетно-возбужденного уровня  $S_1$ , но и со второго возбужденного  $S_2$ -уровня. что является редким случаем для органических люминофоров.

В четвертой главе рассмотрена люминесценция концентрированных растворов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Впервые обнаружено, что при возбуждении на краю спектра поглощения интенсивность люминесценции  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора при повышении концентрации растворов воз-

растает, одновременно, при возбуждении в максимуме поглощения молекулы наблюдается концентрационное тушение люминесценции. Исследована зависимость спектров люминесценции концентрированных растворов от длины волны возбуждающего света: при возбуждении светом, длина волны которого соответствует длинноволновому краю спектра поглощения в спектре люминесценции возрастает доля эксимерной люминесценции. На основании экспериментальных данных сделан вывод об образовании ярко люминесцирующих агрегатов в концентрированных растворах  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. На примере бензоилацетонатов дифторида бора с различными заместителями в фенильном кольце исследовано формирование эксимеров различного строения, приведены квантово-химические модели строения эксимеров. Описано получение полимеров с привитыми  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -дикетонатными группами и исследованы их люминесцентные свойства, показано, что гибкие полиметилметакрилатные цепочки позволяют формировать эксимеры с наиболее энергетически выгодной структурой, что повышает квантовый выход люминесценции полученных полимеров на два порядка по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора.

Пятая глава посвящена фотохимическому поведению  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице. При низких концентрациях люминофора в полимере преобладает тривиальный процесс фотодеструкции хелата бора, при повышении концентрации преобладающим становится процесс агрегации комплексов, с образованием фотостабильных супрамолекулярных структур, что сопровождается повышением фотоустойчивости люминофора, bathochromным смещением спектра люминесценции за счет образования эксимеров и, в ряде случаев, повышением интенсивности люминесценции.

Впервые обнаружен фотомеханический эффект в полимерных композитных материалах, содержащих в качестве допантов неспособные к фотоизомеризации  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора, предложен тепловой механизм фотомеханического эффекта.

В шестой главе исследовано образование эксиплексов и устойчивых сольватных комплексов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора обнаружена специфическая сольватация протонными растворителями. При этом наблюдается сольватохромизм и люминесцентный сольватохромизм. На примерах хелатов дифторида бора рассмотрены различные механизмы, приводящие к изменению цвета раствора и его люминесценции: сольватация одиночной молекулы люминофора; разрушение межмолекулярных агрегатов; образование новых водородных связей. Показано, что образование аддуктов и эксиплексов происходит не только в растворе, но и на поверхности силикагеля и в полимерной матрице под воздействием паров воды, аминов, ароматических углеводов. Это позволяет использовать  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора для люминесцентных сенсоров. Обнаружено, что дибензоилметанат дифторида бора образует эксиплексы с летучими ароматическими соединениями (бензол, толуол, ксилол). Наиболее важной особенностью оказалось то, что положение изоэмиссионной точки в спектре люминесценции является характерной величиной для каждого аналита: в области 410 нм для бензола, 430 нм для толуола, 460 нм для *мета*- и *орто*-ксилола и 485 для *пара*-ксилола. Это делает возможным идентификацию ароматического углеводорода по измеренному положению его изоэмиссионной точки.

В седьмой главе рассматривается взаимосвязь кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств  $\beta$ -дикетонатов дифторидов бора. Проанализировано большое количество кристаллических структур  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, как синтезированных автором, так и описанных в литературе. Показано, что в кристаллах комплексов дифторида бора, молекулы которых копланарны, наблюдается образование димеров, в которых ароматический  $\alpha$ -заместитель одной молекулы находится над хелатным циклом соседней. На примере нафталилацетоната дифторида бора рассмотрены особенности эксимерообразования  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора, стопки которых построены из димеров. Димеры в свою очередь организованы в бес-

конечные скошенные стопки, соответствующие структуре J-агрегатов типа «колода карт». Это приводит к значительному батохромному смещению спектров люминесценции кристаллов относительно спектров разбавленных растворов. При этом спектр возбуждения люминесценции кристаллов всех исследованных соединений содержит интенсивную длинноволновую полосу, значительно смещенную в красную область относительно полосы возбуждения люминесценции разбавленных растворов.

Исследованы люминесцентно-термохромные свойства кристаллов. Показано, что для соединений с эффективным  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействием при понижении температуры наблюдается отчетливый гипсохромный сдвиг спектра люминесценции, обусловленный нарушением оптимальных условий формирования эксимеров. В соединениях с неплоским строением молекулы, для которых отсутствует  $\pi$ - $\pi$  стекинг-взаимодействие, при понижении температуры наблюдается батохромное смещение спектра люминесценции, связанное с интенсивной фосфоресценцией комплекса.

Автором показано, что различное строение J-агрегатов  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора приводит к различному механохромному поведению: при уменьшении размера кристаллов: для дибензоилметаната дифторида бора наблюдается батохромное, а для остальных исследованных соединений – гипсохромное смещение спектра люминесценции.

Для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая твердофазная реакция фотоциклоприсоединения антраценовых фрагментов. Реакция твердофазной фотодимеризации  $\text{AntAcBF}_2$  в кристаллах и полимерной матрице использована для получения новых фоторегистрирующих полимерных материалов. В отличие от ранее изученных производных антрацена, для которых реакция проходит под действием УФ света, сопряжение антраценовой группы с  $\beta$ -дикетонатным циклом значительно сдвинуло полосу поглощения антрацена в красную область, что дало возможность проведения реакции  $[4\pi+4\pi]$  фотоциклоприсоединения под дейст-

вием видимого света 400-450 нм, что уменьшает фотодеструкцию полиметилметакрилата.

**Практическая значимость работы** заключается в том, что впервые полученные и исследованные в работе системы обладают высокой фотостабильностью, интенсивной люминесценцией в видимой области спектра, могут быть использованы в качестве люминофоров, преобразователей излучения и лазерных сред. Обнаруженные люминесцентные хемосенсорные свойства ряда  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора могут быть полезными для разработки оптических сенсоров на летучие ароматические соединения и амины. Для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая реакция фотоциклоприсоединения антраценовых фрагментов в кристаллах и полимерных матрицах, получен новый фоторегистрирующий полимерный материал для изготовления дифракционных оптических элементов и записи фазовых голограмм.

**Обоснованность и достоверность** результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается согласованностью полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными. Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств измерений и стандартных методик проведения исследований, а также методов статистической обработки данных. Обсуждение результатов работы проведено на высоком научном уровне.

Основные выводы диссертационного исследования, являющиеся результатом обобщения полученных диссертантом научных данных, представляются внутренне непротиворечивыми, достоверными и надежно обоснованными в экспериментальном плане, о чем свидетельствует взаимная согласованность данных широкого круга используемых независимых методов.

По диссертации следует сделать ряд замечаний:

1. В целом в работе выполнена большая экспериментальная работа и представлено много новых важных данных, но многие экспериментальные результаты обсуждаются недостаточно полно.
2. Стр. 117-118 Представлены новые полиметиновые красители на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора Красители 1-6 (формула 47). На стр 119 табл 17 имеются красители 7-9 – где эти формулы ?
3. Краситель 7 это фактически бискраситель с сопряженными хромофорами, в результате взаимодействия двух одинаковых хромофоров происходит расщепление верхнего синглетного уровня и появляются две новых полосы в спектре поглощения (Кр.1 537 нм) и (Кр.6 460 нм и 598 нм). Это известный эффект в фотохимии красителей. Коэффициенты экстинкции этих полос примерно одинаковые 4,3 и 5,1, так как угол между хромофорами составляет примерно  $90^\circ$ . Поэтому обсуждение Стоксового сдвига для Кр. 1-5 и Кр.6 в формулировках автора следует, вероятно, заменить на модель сопряженных хромофоров. Для Красителя 6 полосы 460нм и 598 нм – это разные электронно-возбужденные состояния.
4. Стр.131 Рис.3.26 Что такое спектр 6 (красная кривая)? Данные на стр. 131-132 носят описательный характер и нет выводов.
5. Стр.120-121 автор диссертации использует термин «уплощение», заимствованный из литературы, правильнее обсуждать эти данные в рамках модели цис-транс изомеризации.
6. Стр.118, 130 , вероятно, правильней обсудить в рамках модели невзаимодействующих хромофоров.
7. Стр.155, стр. 294 не указаны ошибки в определении времен жизни флуоресценции. Даны данные с избыточной и нереальной точностью 59,67 нс.
8. Стр. 250-251 не приведены значения времен жизни и флуоресценции и не приведена экспериментальная константа тушения и не сравнивается эта константа с диффузионной константой.

9. Стр. 300 модель Т-Т аннигиляция в кристалле обсуждается с позиций диффузии, возникает вопрос, что такое диффузия в твердом теле и в кристалле. Не приведены кинетические характеристики доказательства Т-Т аннигиляции. Автор утверждает, что в кристалле происходит «столкновение триплетных молекул».

10. В диссертации имеются опечатки технического характера. Стр. 132 «проявляется вв время=разрешенных»

Однако, сделанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую хорошую оценку данной диссертационной работы.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, а ее автор Федоренко Елена Валерьевна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий лабораторией  
Процессов фотосенсибилизации, Владимир Александрович Кузьмин  
д.х.н., профессор

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д.4

e-mail: [vak@sky.chph.ras.ru](mailto:vak@sky.chph.ras.ru)

тел. 8(495)9397341

Подпись д.х.н., Кузьмина В.А. заверяю

Ученый секретарь ИБХФ РАН к.х.н.  М.М. Долгая

