

## О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию **Федоренко Елены Валерьевны "β-Дикетонаты дифторида бора: молекулярный дизайн и фотоиндуцированные процессы"** представленной на соискание ученой степени доктора химических наук", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Для современных технологий, связанных со светоизлучающими системами, требуются новые материалы, которые можно было бы использовать в различных оптических блоках, узлах и устройствах. Значительное количество соединений на основе бета-дикетонатов дифторида бора демонстрируют интенсивную люминесценцию и уже находят применение в качестве лазерных красителей, в качестве элементов светодиодов, компонентов в электрофотографии и материалов для нелинейной оптики. Однако многие проблемы спектроскопии и фотофизики этих соединений остаются малоизученными, и требуются еще значительные усилия по исследованию структуры, электронного строения и люминесцентных свойств разнообразных и многочисленных бета-дикетонатов дифторида бора.

Целью и предметом исследования диссертации Е.В. Федоренко являются синтез новых, перспективных для практического использования, бета-дикетонатов дифторида бора и исследование их фотофизических и фотохимических свойств в широком диапазоне экспериментальных условий и в различных агрегатных состояниях. В качестве завершающего штриха диссертации автор действительно представляет фоторегистрирующий полимерный материал, содержащий бета-дикетонат дифторида бора, для интегральной оптики.

Диссертация Е.В. Федоренко состоит из введения, 7 глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы и приложения. Общий объем диссертации 383 страницы, в ней содержится 212 рисунков и 47 таблиц, в списке цитируемой литературы представлено 381 работа. Материалы диссертации опубликованы в одной монографии и 45 статьях, из которых 32 опубликованы в российских и 13 в зарубежных журналах, имеется также патент на способ определения бензола. Помимо этих статей, автор диссертации опубликовал свои результаты в более чем 32 тезисах различных международных и российских конференций и симпозиумов. Таким образом, диссертация включает в себя колоссальный объем данных, полученных автором за более чем двадцатилетний период работы. Можно отметить, что автор не ограничивается чисто научными проблемами исследования процессов, протекающих в фоточувствительных и светоизлучающих материалах, но и пытается рассматривать вопросы практического приложения полученных результатов.

Во введении автор диссертации определяет цели и задачи исследований, представляет научную новизну полученных результатов и показывает, какие положения выносятся на защиту. В качестве полученных новых результатов автор демонстрирует фотоиндуцированную организацию бета-дикетонатов дифторида бора в полимерных матрицах, фотомеханический эффект и свойства агрегатов, появляющихся при больших концентрациях бета-дикетонатов дифторида бора. В первой главе (52 страницы) представлен обзор существующих в литературе работ по методам синтеза и химическим свойствам бета-дикетонатов дифторида бора. Представлены особенности кристаллического строения и влияние водородных связей на архитектуру кристаллов. Значительное внимание уделено свойствам эксиплексов бета-дикетонатов дифторида бора

с ароматическими соединениями. Рассмотрены сведения о структуре молекулярных орбиталей этих соединений.

Вторая глава (20 страниц) посвящена описанию объектов и методов исследования. Автор представляет методы синтеза новых бета-дикетонатов дифторида бора и получения полимерных композиций, содержащих эти соединения. Можно отметить, что автором синтезировано около пятидесяти новых бета-дикетонатов дифторида бора, что позволило проводить сопоставление строения молекул с их спектроскопическими и кинетическими параметрами. В главе представлены также использованные экспериментальные методы, которые включают электронную спектроскопию (поглощение, люминесценция, спектры возбуждения), ИК спектроскопию, калориметрические измерения, рентгеноструктурный анализ, стационарный фотолиз и микроскопические измерения. Описаны также методы квантово-химических расчетов, результаты которых широко представлены в работе. Значительный набор экспериментальных методов позволил автору получать большой объем информации о структуре соединений, фотофизических процессах и сделать достоверные выводы.

В третьей главе (53 страницы) представлены результаты исследования флуоресценции около тридцати бета-дикетонатов дифторида бора в растворах при низких концентрациях, то есть изучались процессы для изолированных молекул (мономерная флуоресценция). С помощью квантово-химических расчетов определялась геометрия комплексов, которая позволила автору рассматривать связь строения молекул со спектральными и кинетическими параметрами возбужденных состояний. Определено влияние альфа-заместителей на люминесцентные свойства бета-дикетонатов дифторида бора. Показано, что исключение возможности свободного вращения альфа-заместителя (введение заместителя в орто положение фенильного кольца) приводит к смещению полос поглощения и люминесценции в красную область спектра.

Очень интересным является раздел 3.3, в котором рассмотрена люминесценция бета-дикетоната дифторида бора, где альфа-заместителем является молекула антрацена ( $\text{AntAcBF}_2$ ). Расчеты показали, что плоскость молекулы антрацена на  $69^\circ$  градусов развернута относительно плоскости хелатного кольца, то есть эти фрагменты должны слабо взаимодействовать. Действительно, в спектре поглощения  $\text{AntAcBF}_2$  (рис. 3.13), помимо широкой полосы с максимумом на 430 нм, хорошо видна структура полос, относящихся к молекуле антрацена, а в спектре люминесценции наблюдаются две полосы излучения (с максимумами на 415 и 530 нм). Рассматривая время-разрешенные спектры люминесценции и спектры при сверхнизких концентрациях, автор показал, что инверсия интенсивности двух полос люминесценции (более интенсивная на 415 нм на нулевых временах и усиленная при 530 нм в стационарных спектрах) обусловлена межмолекулярным поглощением и  $S_2$  люминесценцией (автор так назвал излучение антраценового фрагмента), а не внутри молекулярными процессами. Этот результат производит хорошее впечатление.

В разделе 3.4 представлены результаты по синтезу и исследованию девяти полиметиновых красителей на основе бета-дикетонатов дифторида бора. Представлены многочисленные спектры поглощения, возбуждения и люминесценции этих новых соединений, которые излучают в красной области спектра. Показано, что эти красители претерпевают фотохимические реакции, связанные с процессами фотоизомеризации. Для несимметричных красителей обнаружены две полосы люминесценции (в красной и голубой областях спектра) которые обусловлены излучением из первого и второго синглетных уровней. Конечно, люминесценция из второго синглетного состояния не новость (широко известный пример – молекула азулена), но все-таки довольно редкое событие.

В четвертой главе (56 страниц) рассмотрена люминесценция бета-дикетонатов дифторида бора в растворах с большой концентрацией, в тонких полимерных пленках, где тоже высокая концентрация комплексов, и свечение кристаллических образцов этих соединений. Этот раздел имеет важное значение, так как в практических устройствах обычно используются пленки с большой концентрацией излучающих молекул. С одной стороны автор зарегистрировал концентрационное тушение мономерной люминесценции при росте концентрации комплексов, а с другой – было обнаружено появление новых, более длинноволновых полос излучения, при сверхвысоких концентрациях молекул в растворе. Работать с высокими концентрация достаточно не просто, поэтому автор использует фронтальное облучение образцов и кюветы толщиной 1 и 2 мм при перпендикулярной геометрии. Длинноволновые полосы излучения (обычно в области 480-560 нм) имели времена жизни на порядок больше по сравнению с мономерной люминесценции. Автор, естественно, предположил, что этот эффект связан с образованием агрегатов – аналогов J-агрегатов для некоторых молекул красителей. С помощью квантовой химии рассчитана геометрия и параметры агрегатов.

Пятая глава (25 страниц) посвящена исследованию фотохимической устойчивости полимерных композитов полиэтилена (ПЭ) высокого давления и бета-дикетонатов (изменение интенсивности и спектров люминесценции пленок при УФ облучении). Для одного из бета-дикетоната (DBMBF<sub>2</sub>) в ПЭ автор обнаружил тушение мономерной люминесценции (440 нм) и появление новой полосы (535 нм), которая была отнесена к формированию агрегатов. Интересно, что в полиметилметакрилате (ПММА) при УФ облучении разгоралась полоса, близкая по форме к полосе мономерной флуоресценции без появления зеленой полосы агрегатов. Вреязрешенная флуоресценция позволила установить, что и для ПММА при УФ облучении формируются центры эксимерной люминесценции и свечения агрегатов. Это, конечно, очень интересный факт – появление агрегатов в твердой полимерной матрице при облучении, тем более при концентрациях  $(1-2) \times 10^{-2}$  М, когда среднее расстояние между молекулами комплекса около 500 А. Жаль, что автор не проинтерпретировал факт образования агрегатов в этих средах.

В разделе 5.3 подробно исследуется интересный фотомеханический эффект – изгиб тонкой полимерной пластинки ПММА, содержащей бета-дикетонаты, при УФ облучении (365 нм). Автор вполне правдоподобно объяснил этот эффект тепловым нагревом облучаемой поверхности. К сожалению, в работе не приведены оценки изменения поверхностной температуры при включении источника облучения. Нет также данных об интенсивности падающего излучения.

В шестой главе (57 страниц) представлено исследование образования аддуктов бета-дикетонатов с различными молекулами (вода, этанол, бензол и т.д.). Наряду с регистрацией экспериментальных спектров возбуждения и люминесценции проведены квантово-химические расчеты аддуктов бета-дикетоната с антраценовым заместителем (AntAcBF<sub>2</sub>) с этанолом и хлороформом. Представлены расчетные спектры поглощения аддуктов, однако, к сожалению, они не наложены на экспериментальные спектры поглощения бета-дикетоната в указанных растворителях. Интересен раздел 6.4, где представлены результаты определения спектров люминесценции эксиплексов DBMBF<sub>2</sub>, иммобилизованного на поверхности пластин для хроматографии (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), с парами хлороформа, толуола, бензола, этанола. Образование комплексов обратимо, и эти системы можно использовать для определения следов этих соединений в газовой фазе даже в бинарных смесях.

Седьмая глава (54 страницы) посвящена исследованию люминесцентных свойств бета-дикетонатов в кристаллическом состоянии (случай предельно высокой концентрации) при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. В разделе

7.1 рассматривается упаковка молекул бета-дикетонатов в кристаллах и представлены возможные типы взаимодействий, которые приводят к определенному порядку в решетке. Спектры люминесценции кристаллов бета-дикетонатов смещены в красную часть спектра по сравнению с разбавленными растворами. В кинетике значительную часть составляет долгоживущая компонента (15 нс). Естественно, что автор приписывает эти спектры эксимерам за счет образования агрегатов, также как в полимерных пленках, содержащих высокие концентрации бета-дикетонатов. Образование агрегатов подтверждено квантово-химическими расчетами энергий формирования димеров различной геометрии. В седьмой главе автор продемонстрировал, что в люминесценции кристаллов бета-дикетонатов имеется размерный эффект и температурные изменения. Для анализа причин термохромизма были проведены рентгеноструктурные измерения при пониженных температурах. В разделе 7.6 рассмотрена интересная и обратимая фотодимеризация антраценовых фрагментов в бета-дикетонате  $\text{AntAcBF}_2$  в кристаллическом состоянии. При протекании такой реакции спектр люминесценции смещается на 40 нм в синюю часть спектра. Показано, что фотодимеризация протекает и в пленках ПММА, что позволяет надеяться на возможность практического использования димеризации для записи информации. Более того, на Рис.7.46 (стр. 335) автор приводит фотографию новых фоторегистрирующих материалов для интегральной оптики на основе бета-дикетоната  $\text{AntAcBF}_2$  в пленке ПММА.

Таким образом, работа Е.В. Федоренко является большим и завершенным циклом работ по синтезу и исследованию фотофизики и фотохимии новых бета-дикетонатов в широком диапазоне концентраций и в различных агрегатных состояниях и средах. Можно также отметить разработку новых фоторегистрирующих материалов для записи информации, что является украшением диссертации. По моим оценкам автор приготовил, снял спектры и определил характеристики сотен образцов многочисленных бета-дикетонатов, поэтому нетрудно представить огромный объем проделанной работы. Получены оригинальные результаты по структуре и характеристикам бета-дикетонатов. В целом можно сказать, что автор в настоящее время является одним из ведущих специалистов в России и в мире по спектроскопии и фотофизическим процессам для бета-дикетонатов.

Однако крупные и большие по объему работы, естественно, не избавлены от определенных недоработок и недосмотров, из-за которых можно сделать замечания. По данной диссертации можно представить следующие замечания:

1. Оформление диссертации страдает существенными изъянами. В том экземпляре, который мне достался, страницы 93-96 помещены после страницы 105, вместо того, чтобы быть на месте. Между страницами 134 и 135 зачем-то вставлен чистый лист. Отсутствует рис. 4.24 (за рис. 4.23 следует сразу рис. 4.25), много пропущенных запятых. В подписи к рис. 4.28 (стр.178) не указано, что за спектр 2 представлен на рисунке.
2. На многих рисунках (не буду даже перечислять), где показаны спектры поглощения на вертикальной оси представлены величины  $\epsilon$ , л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>, а надо было бы  $\epsilon \times 10^4$ , л моль<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. В подписях к множеству рисунков не указаны длины волн возбуждения и регистрации люминесценции, не указаны также толщины кювет.
3. В главе 2 (стр. 85) при описании метода регистрации кинетики люминесценции с помощью счета фотонов для источника PDL800-B (370 нм) не указана длительность светового импульса. Из интернета выяснилось, правда, что PDL800-B - это блок питания (driver), а какой источник излучения (какой диодный лазер использован) – осталось неизвестным моментом.

4. Для многих бета-дикетонатов автор рассчитывает спектры поглощения с помощью квантовой химии, однако в диссертации нет ни одного примера сопоставления рассчитанного спектра с экспериментальным спектром, чтобы подтвердить адекватность расчетов.
5. Глава 4 открывается рисунком 4.1 (стр.143), демонстрирующим концентрационное тушение люминесценции в диапазоне концентраций от  $10^{-5}$  до  $6 \times 10^{-3}$  М. При коэффициенте экстинкции около  $3 \times 10^4$  М<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> в кювете толщиной 1 см оптическая плотность будет изменяться от 0.3 до 180. Ясно, что тушение снимали в разных кюветах, но в каких – на рисунке не указано. Не указана оптическая плотность на длинах волн возбуждения, а ведь интенсивность люминесценции напрямую зависит от этой величины. Автор наблюдает увеличение интенсивности люминесценции и смещения максимума на 520 нм (было на 470 нм) в концентрированном растворе при изменении линии возбуждения с 370 на 450 нм. Обсуждается – не эксимерная ли это люминесценция, однако такие эффекты при регистрации люминесценции и должны получаться, если сдвинуть возбуждение почти до максимума полосы люминесценции, тут никакого обсуждения не нужно.
6. Одна из задач диссертации заключалась в определении природы, характеристик и параметров агрегатов при высокой концентрации бета-дикетонатов. В этом случае автор использовал слои раствора между прижатыми кварцевыми стеклами, однако, без определения толщины. Казалось бы, что проще, нужно было бы вставить между стеклами тонкие полоски прокладок микронной толщины (вырезать из пленок полистирола, тефлона и т.д., толщину можно измерять обычным микрометром или по интерференционным пикам в спектре поглощения пустой кюветы), сжечь стекла в обойме, и толщина кюветы была бы хорошо определена. Главное, конечно, что в диссертации нет хорошо снятого изменения спектра поглощения при увеличении концентрации бета-дикетонатов – рис. 4.7 в этом смысле, не выдерживает критики. Не указано, что за кювета использовалась, линии спектров с длинноволновой стороны выведены почему-то до  $\epsilon = 1$  (по-видимому, в подписи надо было указать  $\epsilon \times 10^{-4}$ ), а не до нуля. В спектре с высокой концентрацией (рис. 4.7, спектр 1) видно появление максимума новой полосы на 490 нм (наверное, полоса агрегата), но о ней в тексте, ни слова.
7. В выводе 3 (стр. 336) говорится, что автору для ряда бета-дикетонатов впервые удалось обнаружить люминесценцию со второго синглетного ( $S_2$ ) возбужденного уровня. Особенно много и активно в этом направлении сделано для бета-дикетоната AntAcBF<sub>2</sub>, который содержит антраценовый фрагмент. Однако плоскость антраценового фрагмента сильно развернута относительно плоскости хелатного кольца, и эти части молекулы слабо взаимодействуют. В спектрах поглощения (рис. 4.45, 5.16, 6.6) видно поглощение антрацена с колебательной структурой. На рис. 3.16 представлен спектр люминесценции AntAcBF<sub>2</sub> в хлороформе, который фактически является спектром флуоресценции антрацена. По этой причине люминесценция, которую автор считает  $S_2 \rightarrow S_0$  излучением, на самом деле является  $S_1 \rightarrow S_0$  флуоресценцией антраценового фрагмента.

Сделанные замечания не затрагивают сути диссертации, достоверность полученных в ней результатов и сделанных выводов. Диссертация Е.В. Федоренко является большим и более чем завершенным циклом работ по исследованию новых (многочисленных) бета-дикетонатов в различных условиях и средах с помощью многих современных физических методов. Можно высоко оценить усилия автора по синтезу и охарактеризованию различных бета-дикетонатов. Необходимо отметить чрезвычайно

огромный объем полученной информации, высокий научный уровень выполненной работы, оригинальность и широту использованных методов исследований.

Текст автореферата полностью соответствует главным положениям диссертации и публикациям.

Диссертация соответствует шифру специальности 02.00.04 – физическая химия п.1 “Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ”, п. 5 “Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений”, п. 10 “Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции”.

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:**

**Плюснин Виктор Федорович**

доктор химических наук, профессор

Заведующий лабораторией фотохимии

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук,

Почтовый адрес института: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3.

Рабочий телефон: +7(383)333-23-85

E-mail: [plyusnin@kinetics.nsc.ru](mailto:plyusnin@kinetics.nsc.ru)

Домашний адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, д. 13, кв. 120

Домашний. телефон: +7(383)3283657

"09" сентября 2015 г.

Подпись д.х.н., проф. В.Ф. Плюснина удостоверяю:

Ученый секретарь

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук,

д.ф.-м.н.



Н.А. Какуткина