

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

Актуальность и новизна работы. Проблемы, связанные с разработкой физико-химических основ оптимизации люминесцентных, оптических, фотохимических и сенсорных свойств комплексных соединений и функциональных полимерных материалов на их основе относятся к разряду приоритетных направлений фундаментальных исследований современной науки. Прогресс в этой области возможен только в результате решения сложных научных задач.

β -Дикетонаты дифторида бора находят применение в качестве лазерных красителей, активных компонентов солнечных коллекторов, фоточувствительных компонентов материалов для электрофотографии, материалов для нелинейной оптики, в органических светодиодах. В связи с наличием уникальных фотофизических и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора постоянно расширяется область применения этого класса соединений. Анализ литературы, между тем, свидетельствует об отсутствии систематических исследований о влиянии природы химической связи на эффективность диссипации энергии фотовозбуждения и протекание различных фотохимических реакций с участием β -дикетонатов дифторида бора. В связи с этим, диссертационная работа Федоренко Е.В., несомненно, является актуальной, так как нацелена на изучение основ оптимизации люминесцентных и фотохимических свойств этого интересного класса соединений и функциональных полимерных материалов на их основе.

Методы исследования. Основные результаты, представленные в рассматриваемой работе, получены с помощью широкого круга современных экспериментальных методов и методик: стационарная и времяразрешенная люминесцентная спектроскопия, ЯМР, УФ, ИК-спектроскопия, флуоресцентная и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. Заметную часть работы составляет синтез новых β -дикетонатов дифторида бора. Сочетание широкого

круга различных методов и подходов, квантово-химического моделирования позволили соискателю получить разностороннюю информацию о спектроскопических и фотохимических свойствах, выявить влияние энергетических и структурных характеристик на люминесцентные, люминесцентно-термохромные, сенсорные и фотохимические свойства.

Защищаемые положения, структура диссертации. Обоснованность выдвинутых к защите положений подтверждается обширным фактическим материалом, в том числе приоритетными результатами, известными научной общественности по многочисленным публикациям и выступлениям соискателя на отечественных и международных конференциях. Содержание диссертации изложено в 79 публикациях: монографии, 45 статьях в рецензируемых отечественных и международных журналах, патенте РФ и 32 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Исследование поддержано научными грантами. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, основных результатов, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 381 наименование, и приложения. Работа изложена на 383 страницах, содержит 212 рисунков и 47 таблиц.

В первой главе (обзор литературы) автор освещает вопросы синтеза, строения и спектрально-люминесцентные свойства β -дикетонатов дифторида бора.

Во второй главе приведены методики получения исследуемых соединений, данные по экспериментальным методам исследования. Особый интерес представляет предложенный автором способ модификации полимеров стирола с образованием привитых VF_2 -бензоилацетонатных групп.

В третьей главе проанализировано влияние электронно-структурных факторов на спектрально-люминесцентные свойства большого круга β -дикетонатов дифторида бора. В работе автор широко использует данные РСА и квантово-химические расчеты. Для класса β -дикетонатов дифторида бора впервые обнаружен интересный случай люминесценции из второго электронно-возбужденного уровня. Явление $S_2 \rightarrow S_0$ исследовано с помощью времяразрешенной и стационарной люминесцентной спектроскопии.

Четвертая глава является логическим продолжением предыдущей: в ней рассматривается изменение люминесцентных свойств с ростом концентрации

растворов β -дикетонатов дифторида бора. Автором обнаружено образование в концентрированных растворах β -дикетонатов дифторида бора сильно люминесцирующих кластеров. Описан интересный случай формирования двух типов эксимеров при различной концентрации бензоилацетонатов дифторида бора. Проведенное квантово-химическое исследование позволило предложить структуру эксимеров. Так, сравнительное исследование люминесцентных свойств полимеров с привитым бензоилацетонатом дифторида бора на основе сополимера стирола с метилметакрилатом и полистирола показало, что при формировании эксимерных центров важную роль играет строение исходного полимера. При чередовании в полимерной цепи участков стирола и метилметакрилата в растворе наблюдаются люминесценция как отдельных мономеров, так и эксимеров. В случае же полистирола даже в очень разбавленных растворах наблюдается только люминесценция эксимеров. Полученный результат важен с практической точки зрения: квантовый выход люминесценции полученных полимеров с привитым бензоилацетонатом дифторида бора на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом – бензоилацетонатом дифторида бора.

В пятой главе представлены результаты, свидетельствующие о необычном поведении β -дикетонатов дифторида бора при облучении УФ-светом их полимерных композиций: батохромное смещение спектров и рост интенсивности люминесценции. Автором предложен механизм явления, связанного с фотоиндуцированным реориентационным движением высокополярных молекул люминофора. Фотоиндуцированное формирование J-агрегатов в полимерной матрице приводит к увеличению интенсивности эксимерной люминесценции и повышению фотохимической стабильности люминофора. Полученный результат важен с практической точки зрения (получение светостойких функциональных полимерных материалов).

Обнаружен фотомеханический эффект для полимерных композиций, допированных β -дикетонатами дифторида бора. Это достаточно редкий случай для соединений, не способных к фотодимеризации. Этот эффект может быть положен в основу преобразования светового сигнала в механическую энергию в наномеханических системах, разработка которых в последнее время привлекает значительный интерес. Полученные автором результаты, безусловно, интересны.

Однако предложенный тепловой механизм фотомеханического эффекта неоднозначен и требует дальнейшего детального исследования.

В шестой главе исследовано образование эксиплексов и комплексов (в основном состоянии) β -дикетонатов дифторида бора с различными донорными молекулами (вода, спирты, амины, ароматические соединения). Автором рассмотрены различные случаи сольватохромизма, разложение межмолекулярных агрегатов, образование водородных связей. Интересно отметить, что в случае дибензоилметаната дифторида бора, образующего в бензоле эксиплексы, автору удалось выделить сольват с бензолом в кристаллическом виде. Исследование взаимодействия дибензоилметаната дифторида бора с ароматическими углеводородами оказалось важным не только с теоретической, но и с практической точки зрения: образование эксиплексов происходит не только в растворах, но и при действии паров на комплекс дифторида бора, нанесенный на поверхность силикагеля. При этом не только положение максимума люминесценции является характерной величиной для каждого из анализов (бензола, толуола, *мета*-, *орто*- и *пара*-ксилолов), но и положение изоэмиссионной точки в спектрах люминесценции. Это позволяет идентифицировать ароматический углеводород по измеренному положению его изоэмиссионной точки и определять его содержание в газовой смеси. Автором обнаружен еще один случай воздействия паров органических соединений на β -дикетонаты дифторида бора: при взаимодействии *орто*-гидроксидибензоилметанатов с аммиаком и аминами наблюдается обратимое изменение окраски и тушение люминесценции. Полученные автором результаты открывают возможность использования β -дикетонатов дифторида бора для разработки фотолюминесцентных сенсоров на летучие органические соединения.

В седьмой главе проведен анализ люминесцентных свойств кристаллических β -дикетонатов дифторида бора. Автором показано, что для большинства комплексов наблюдается эффективное стеклинг-взаимодействие: взаимодействие, способствующее формированию J-агрегатов. В кристаллах β -дикетонатов дифторида бора встречаются все типы строения J-агрегатов: «лестница», «колода карт», «кирпичная кладка». Чаще всего молекулы комплексов расположены в виде скошенных стопок, в которых ароматический α -заместитель одной молекулы находится над хелатным циклом соседней (J-агрегат типа «колода карт»). Это

приводит к образованию эксимеров и значительному батохромному смещению спектров люминесценции кристаллов относительно спектров разбавленных растворов. Для кристаллов исследуемых соединений обнаружены интересные свойства: размернозависимая люминесценция и люминесцентный термохромизм. Автором показано, что эти свойства зависят от супрамолекулярной архитектуры кристалла. Например, для дибензоилметаната дифтоида бора, имеющего строение типа «кирпичная кладка», при уменьшении размера кристалла наблюдается батохромное смещение спектра люминесценции, а для ряда соединений, имеющих структуру типа «колода карт» – наоборот, гипсохромное.

В случае 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая твердофазная реакция фотоциклоприсоединения антраценовых фрагментов. В результате сопряжения антраценовой группы с β -дикетонатным циклом, происходит значительное смещение полосы поглощения антрацена в красную область, что дает возможность проведения реакции $[4\pi+4\pi]$ фотоциклоприсоединения под действием видимого света в области 400–450 нм.

Автором получен новый фоторегистрирующий полимерный материал для изготовления дифракционных оптических элементов и записи фазовых голограмм.

Диссертационная работа завершается подведением итогов, сформулированных в виде основных результатов и выводов. Показано, что совокупность установленных в работе закономерностей, обобщений и выводов можно рассматривать как развитие физико-химических основ стратегии оптимизации люминесцентных, оптических и фотохимических свойств β -дикетонатов дифторида бора и функциональных полимерных материалов на их основе.

Между тем, по диссертационной работе Е.В. Федоренко имеется ряд замечаний:

- В диссертации не очень удачное вступление. Так, раздел «Актуальность» начинается фразой: « β -Дикетонаты дифторида бора...были впервые описаны более 90 лет назад...». Далее у читателя логично возникает вопрос: «зачем дальше этим заниматься?». Хотя, в принципе, «Актуальность» диссертации далее отражена правильно.

- В разделе 2.2 (стр. 84) не указана чистота растворителей для спектрально-люминесцентных измерений, тем более, что говорится, что они использовались без дополнительной очистки. Исследование фотофизических и фотохимических свойств является одной из главных целей работы, при этом методика исследования этих свойств практически не описана.
- Стр. 85 указано значение квантового выхода люминесценции антрацена в этаноле, равное 0.30, и дана ссылка на работу (J. Phys. Chem., 1971), хотя в этой работе (стр. 1010) указывается значение 0.27; к слову, значение 0.27 указывается в широко цитируемой книге - Handbook of Photochemistry – Murov – 1973.
- На стр. 126 значит: «...в сильнополярных растворителях: этиловый спирт, ацетон, ацетонитрил, дихлорметан наблюдается низкая интенсивность люминесценции, а в растворителях средней и низкой полярности: эфир, диоксан, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод интенсивность люминесценции значительно выше...». Между тем, первые три перечисленные растворителя никак не могут быть названы «сильнополярными»: $\epsilon(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 24.5$ (среднеполярный), $\epsilon(\text{Me}_2\text{CO}) = 20.7$ (среднеполярный), $\epsilon(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 9.08$ (слабополярный), $\epsilon(\text{MeCN}) = 37.5$ (среднеполярный). (Такая же неточность есть и в автореферате на стр. 8). Остальные перечисленные растворители являются средами низкой полярности ($\epsilon < 5$).
- На стр. 11 неудачен термин «геометрическое и электронное строение» (встречается часто по тексту, начиная с Целей работы), лучше использовать термин «электронно-структурное». Аналогичным образом, в п.п. 3.1 и 3.2, стр. 100 и т.д. – встречается неудачный термин «геометрический фактор», лучше использовать термины «структурный фактор», «молекулярное строение», «стерический фактор», «молекулярная архитектура» и т.д.
- На стр. 12, 88 и т.д. неудачно использован термин «мономерная люминесценция». Видимо, имелась ввиду «люминесценция мономеров».
- На стр. 110 вызывает некоторое удивление точность длин волн, например, 442.26 нм. Эти данные получены квантово-химическими расчетами, но, как известно, данные квантовой химии плохо совпадают с реальными экспериментальными результатами, таким образом, желательно указывать длины волн с точностью 1 нм и более.

- На стр. 112 и т.д., по мнению оппонента, внутримолекулярный перенос заряда (ВПЗ) «с антраценового фрагмента на всю молекулу» - это не чистый ВПЗ, поскольку, ВПЗ предполагает перенос заряда между отдельными (пространственно-разделенными) фрагментами молекулы. Оппонент не совсем согласен с трактовкой величины стоковского сдвига (на этой же странице). Так, «значительный стоковский сдвиг», в первую очередь, должен свидетельствовать об изменении геометрии молекулы в возбужденном состоянии, возможно, о запрещенности по мультиплетности электронного перехода и только потом – о переходе с переносом заряда.
- На стр. 120 неверное (являет собой частный случай) выражение: «...часто структурно-релаксированное возбужденное состояние имеет характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда».
- На стр. 127, а так же в табл. 19 – не понятно значение силы осциллятора «1.07».
- На стр. 278-279 непонятное выражение «при экспонировании парами толуола», концентрация указана в необычных единицах «с ≈ 6700 млн⁻¹»?
- На стр. 360 неправильно дана ссылка: не «Review. J. Phys. Chem.», а «J. Phys. Chem.».
- Глава 7: не понятно, на основании каких данных сделано отнесение наблюдаемых люминесценций: флуоресценции, замедленной флуоресценции и фосфоресценции (например, на стр. 299). Проводились ли эксперименты по Штерн-Фольмеру, Декстеру и т.д.?
- Выводы диссертационной работы слишком длинные, было бы лучше сократить их формулировки.

Допущено много опечаток, в частности, на стр. 23 пропущена буква «о» в слове «металлоорганическими», термины «ван-дер-ваальсовы», «стоковский сдвиг» и «франк-кондоновское» – нужно писать с маленькой буквы. На стр. 249 по-видимому, пропущено слово в фразе: «...имеющего как мономерную, так и люминесценцию J-агрегатов...».

Замечания носят частный характер и на общую положительную оценку докторской диссертации Федоренко Е.В. не влияют.

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:

ЛУКОВА Галина Викторовна

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук,

Отдел кинетики и катализа

142432, г. Черноголовка, Московская область, пр-т Академика Семенова, д. 1

раб. тел.: +7(49652)27244; моб. тел.: +7(926)3931080

E-mail: gloukova@mail.ru

«9» сентября 2015 г.

Подпись в.н.с., д.х.н. Г.В. Луковой заверяю

Ученый секретарь ФГБУН ИПХФ РАН, д.х.н.



Б.Л. Психа