



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВПО
«Кубанский государственный
университет»

М.Б. Астапов

«02» сентября 2015 г.

Официальный отзыв

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

Тема диссертации является, несомненно, весьма актуальной, так как направлена на дальнейшее развитие фотохимии и спектроскопии весьма интересного класса соединений β-дикетонатов дифторида бора. Интерес к этим соединениям обусловлен их уникальными фотофизическими и фотохимическими свойствами (интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем ИК диапазоне, способностью к формированию эксимеров и эксиплексов, размернозависимыми и механохромными свойствами), позволяющими использовать их при разработке новых полифункциональных полимерных материалов для фотоники, интегральной оптики, мониторинга окружающей среды (хемосенсоры). И хотя в последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций, посвященных исследованию физико-химических свойств β-дикетонатов дифторида бора, остается много вопросов, связанных с неизвестным на сегодня механизмом влияния природы химической связи и пространственной организации молекул на их флуоресцентные и фотохимические свойства. В связи с этим, актуальность диссертационной работы Федоренко Е.В. направленной на решение отмеченных проблем, не вызывает сомнений.

В диссертации представлена научная концепция, подтвержденная совокупностью экспериментальных и теоретических результатов, обобщение которых позволило значительно расширить существующие представления о механизме влияния геометрического и электронного строения комплексов дифторида бора на их люминесцентные, размернозависимые люминесцентные, люминесцентно-термохромные и фотохимические свойства. Несомненной заслугой автора является многоплановость выполненных исследований. Действительно поставленные задачи решались с использованием весьма большого ряда современных экспериментальных методов: стационарная и время-разрешенная люминесцентная спектроскопия, ЯМР, УФ, ИК-спектроскопия, флуоресцентная и электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА). Следует отметить также одну из сильных сторон диссертации – широкое использование квантово-химических расчетов.

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 соискатель обосновывает актуальность выбранной темы, формулирует цель и задачи работы, определяет новизну, научную и практическую значимость исследования, формулирует положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) диссертантом проведен детальный анализ литературных данных о методах синтеза и химических свойствах, электронном строении и кристаллическом, люминесцентных и фотохимических свойствах β -дикетонатов дифторида бора.

Во второй главе приведены методики получения β -дикетонатов дифторида бора и данные по экспериментальным методам исследования по-

лученных соединений. Следует подчеркнуть, что большая часть исследуемых соединений синтезирована автором впервые по оригинальным методикам.

В третьей главе на примере сорока соединений автором проанализировано влияние строения заместителей β -дикетонатного цикла на люминесцентные свойства комплекса. Показано, что факторами, способствующими батохромному смещению спектра мономерной люминесценции β -дикетонатов дифторида бора являются: увеличение π -системы молекулы; введение заместителя в *орто*-положение фенильного кольца, исключающее возможность свободного вращения α -заместителя; одновременное введение донорного и акцепторного заместителей в разные фенильные кольца в α -положениях β -дикетонатного цикла.

Для ряда диметиламиностирил производных β -дикетонатов дифторида бора и 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина впервые обнаружен редкий случай $S_2 \rightarrow S_0$ люминесценции. Данное явление исследовано методами стационарной и время-разрешенной спектроскопии.

Альдольно-кетоновой конденсацией ряда бензоилацетонатов и ацетилацетонатов дифторида бора синтезированы диметиламиностирил- β -дикетонаты дифторида бора. Полученные красители проявляют сольватохромные и люминесцентно-сольватохромные свойства. Введение электронодонорного заместителя в пара-положение фенильного кольца, в отличие от дибензоилметанатов дифторида бора, не приводит к изменению спектральных характеристик. Причиной этого, как показали квантово-химические расчеты, является локализация ВЗМО на хелатном кольце и N,N-диметиламиностирильной группе, при этом второй α -заместитель не включен в π -систему молекулы.

В четвертой главе исследовано образование люминесцирующих агрегатов β -дикетонатов дифторида бора в концентрированных растворах, люминесцентные свойства которых значительно отличаются от свойств разбавленных растворов. Действительно, наблюдаемая зависимость положения

максимума спектра люминесценции и эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света и зависимость максимума спектра возбуждения люминесценции от длины волны регистрации указывают на то, что в концентрированном растворе присутствует второй люминесцентный центр, обусловленный слабой ассоциацией молекул.

Автором выявлен интересный случай формирования эксимеров различного строения в растворах бензоилацетонатов дифторида бора: в отличие от большинства органических люминофоров спектр люминесценции насыщенных растворов батохромно смещен относительно спектра кристаллов. При помощи квантово-химического моделирования предложено строение эксимеров и дано объяснение этого эффекта.

Двойным ацилированием полистирола и сополимера стирола с метилметакрилатом получены полимеры с привитыми BF_2 - β -дикетонатными группами и исследованы их люминесцентные свойства. Квантовый выход люминесценции полученных полимеров на два порядка выше по сравнению с низкомолекулярным аналогом - бензоилацетонатом дифторида бора. Полученный результат безусловно важен с практической точки зрения (получение функциональных полимерных материалов). Показано, что для полимера с метилметакрилатными группами наблюдается значительное батохромное смещение спектра люминесценции, относительно полистирола с привитыми BF_2 - β -дикетонатными группами. Автором предложено разумное, на наш взгляд, объяснение: имеющиеся в структуре сополимера гибкие метилметакрилатные участки полимерной цепи, в отличие от полистирола, не препятствуют самоорганизации привитых фрагментов с образованием наиболее энергетически выгодных эксимеров (аналогично образованию эксимеров в насыщенных растворах бензоилацетонатов дифторида бора).

Пятая глава посвящена исследованию фотоиндуцированного разгорания люминесценции и фотомеханического эффекта в полимерных композициях на основе β -дикетонатов дифторида бора. При исследовании фотохимической устойчивости β -дикетонатов дифторида бора в полиэтилене высокого

давления и полиметилметакрилате было обнаружено фотоиндуцированное изменение цвета фотолюминесценции β -дикетонатов в полимерах (люминесцентный фотохромизм). Показано, что данное явление связано с фотоиндуцированным формированием J-агрегатов в полимерной матрице и приводит к увеличению интенсивности эксимерной люминесценции и повышению фотостабильности люминофора. Следует подчеркнуть практическую значимость полученных Федоренко Е.В. результатов: в отличие от большинства известных органических люминофоров, способность хелатов бора к самоорганизации при фотолизе, значительно повышает светостойкость полимерных композиций.

В шестой главе исследовано взаимодействие β -дикетонатов дифторида бора с различными донорными молекулами (вода, амины, ароматические соединения) с образованием эксиплексов и комплексов в основном состоянии. При этом наблюдается изменение окраски и цвета люминесценции комплексов. Автором выявлены различные механизмы сольватохромизма: сольватация одиночной молекулы люминофора; разложение межмолекулярных агрегатов; образование новых водородных связей.

Автором получен важный с практической точки зрения результат: обнаружены люминесцентные хемосенсорные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора при взаимодействии с летучими ароматическими соединениями и аминами. Наиболее важной особенностью эксиплексов дибензоилметаната дифторида бора с летучими ароматическими соединениями (бензол, толуол, ксилол) оказалось то, что положение изоэмиссионной точки в спектре люминесценции является характерной величиной для каждого аналитов: бензола, толуола, *мета*-, *орто*- и *пара*-ксилолов. Это позволяет идентифицировать ароматический углеводород по измеренному положению его изоэмиссионной точки и определять его содержание в газовой смеси. Полученные результаты безусловно важны для разработки люминесцентных сенсоров для детектирования летучих органических соединений.

Седьмая глава посвящена анализу взаимосвязи кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств кристаллических β -дикетонатов дифторидов бора. Показано, что расположение молекул в кристаллах β -дикетонатов дифторидов бора соответствует структуре J-агрегатов. Исследованы люминесцентные размернозависимые и термохромные свойства кристаллов β -дикетонатов дифторидов бора. Показано, что к люминесцентному термохромизму при понижении температуры приводят: фазовые переходы, увеличение вклада фосфоресценции в общий спектр люминесценции (батохромное смещение максимума спектра люминесценции) и усиление стекинг-взаимодействия, приводящее к уменьшению межмолекулярного расстояния и увеличению сил отталкивания, что препятствует образованию эксимеров (гипсохромное смещение). Обнаружена реакция твердофазной фотодимеризации антраценсодержащего β -дикетоната дифторида бора в кристаллах и полимерной матрице. Способность к фотодимеризации использована для получения новых фоторегистрирующих полимерных материалов для голографии и интегральной оптики.

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. Установлены закономерности, позволяющие выявлять электронные и структурные критерии для целенаправленного поиска новых соединений и полимерных материалов с высокой интенсивностью люминесценции, повышенной фотостабильностью, оптимальными люминесцентными свойствами. Обнаруженные люминесцентные хемосенсорные свойства ряда β -дикетонатов дифторида бора могут быть полезными для разработки оптических сенсоров на летучие ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол), аммиак и амины. Для 2,2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина обнаружена обратимая реакция фотоциклоприсоединения ан-

траценовых фрагментов в кристаллах и полимерных матрицах, получен новый фоторегистрирующий полимерный материал для изготовления дифракционных оптических элементов и записи фазовых голограмм.

Обоснованность и достоверность Анализ диссертации приводит к заключению, что она является цельной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне в актуальной области науки. Автором осуществлена большая программа исследований, направленных на всестороннее изучение физико-химических свойств β -дикетонатов дифторида бора результаты которой вносят серьезный вклад в область фотохимии комплексных соединений бора, а также имеют хорошие перспективы практического использования, в частности для получения оптических функциональных материалов. Основные научные положения и выводы диссертации обоснованы и достоверны, отражены в научных публикациях и широко представлены в материалах научных конференций. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

В качестве замечаний и пожеланий по содержанию, литературному стилю и оформлению диссертации можно отметить следующее:

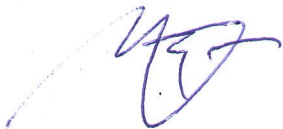
1. Предположение о механизме образования ассоциатов (с. 150) - безусловно «красивая» идея, но доказательство существования эффекта Вебера нельзя считать убедительным.
2. Строение J-агрегатов (с. 156) типа «кирпичная кладка» - предположительно и построено только на данных спектров люминесценции. Безусловно требуются и другие доказательства.
3. Сопоставление люминесценции концентрированных растворов β -дикетонатов дифторида бора со свойствами их агрегатов в полиэтиленовой матрице безусловно интересно и полезно (с. 163), но при этом следовало бы четко изложить некоторую общность свойств (с указанием причин – почему?) и различие.

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.

Отзыв на диссертационную работу Федоренко Е.В. утвержден на заседании кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии, протокол № 1 от 27.08.2015 г.

Заведующий кафедрой,

д.х.н., профессор



Н.Н. Буков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет»,
350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
тел.: (861) 219-95-01,
Факс: (861) 219-95-17
E-mail: rector@kubsu.ru



Подлинность подписи
Управление кадров
Начальник управления кадров В.И. Финкин
ЗАВЕРЯЮ