

Утверждаю:

Заместитель директора

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Института проблем химической физики

Российской академии наук

доктор химических наук

Э.Р. Бадамшина

«12» ноября 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Аксеновой Юлии Викторовны "СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИФТОРБОРАТОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы. Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) представляют собой сравнительно новый класс красителей-люминофоров, которые, как оказалось, обладают такими важными для флуорофоров и полезными свойствами, как высокий квантовый выход флуоресценции и хорошая стабильность при облучении. Это создает возможности для их применения в качестве эффективных лазерных красителей, флуоресцентных меток для визуализации в живом организме органов и новообразований. Для успешного применения BODIPY в качестве флуорофоров необходимы систематические исследования их фотохимических и фотофизических свойств, установление закономерностей влияния геометрической и электронной структуры на эти свойства, особенностей поведения флуорофоров в различных растворителях, в том числе в присутствии кислот или щелочей. В связи с выше изложенным, диссертационная работа Ю.В. Аксеновой, целью которой является исследование физико-химических свойств дифторборатов дипирролилметена разного строения в основном и возбужденном состояниях в разных средах, несомненно, является актуальной.

Структура диссертации. Диссертационная работа Ю.В. Аксеновой имеет традиционную структуру. Она состоит из введения, 3 глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть (Объекты и методы исследования), обсуждение результатов, заключения и выводов, списка литературы, включающего 156 наименований. Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 66 рисунков и 11 таблиц.

Во **введении** Ю.В. Аксеновой обоснована актуальность, научная новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов, сформулирована цель и задачи исследования, описаны объекты, предмет и основные методы исследования, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы (доклады на российских и международных конференциях) и публикациях, в которых излагаются основные результаты диссертационной работы.

В **литературном обзоре** приведены исторические сведения о химии дипирролилметеновых соединений, изложены основные методы получения комплексов дипирролилметенов, а также современные представления об их строении и физико-химических свойствах. Проведен анализ литературных данных, выявлены направления и перспективы практического применения борфторидных комплексов дипирролилметенов в различных областях науки, техники и медицины. В конце обзора дано заключение, в котором отмечена актуальность изучения зависимости физико-химических свойств

комплексов дипирролилметенов от их структуры в различных агрегатных состояниях и от параметров среды, в которую они помещены, с целью создания материалов для оптических устройств.

В главе 2 "**Объекты и методы исследования**" обоснован выбор объектов исследования, приведены структурные формулы изученных борфторидных комплексов дипирролилметенов (12 соединений) и их обозначения, методики изготовления твердотельных полимерных объектов (матриц и пленок), подробно описаны методы и оборудование, использованное для экспериментального исследования спектрально-люминесцентных, фотохимических и нелинейно-оптических характеристик и сенсорных свойств комплексов, приведены формулы для аналитической обработки полученных результатов.

Третья глава "**Результаты и их обсуждения**" состоит из **пяти** разделов. **Первый** раздел посвящен исследованию спектрально-люминесцентных свойств борфторидных комплексов дипирролилметенов. Найдена существенная зависимость указанных свойств от структуры и положения заместителей в дипирролилметеновом ядре комплексов. Алкилзамещенные комплексы флуоресцируют с большими квантовыми выходами (0.7-0.9) при возбуждении в основную полосу поглощения. Введение атомов галогенов в структуру комплекса значительно снижает квантовый выход флуоресценции по механизму "тяжелого атома". В замороженных растворах (77К) этих комплексов обнаружена фосфоресценция и замедленная флуоресценция. Введение различных заместителей в мезо-положение, либо увеличение числа фенильных циклов в структуре комплексов приводит к существенному изменению положения максимумов поглощения и флуоресценции. Для фенилсодержащих комплексов отмечена зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении коротковолновым светом в области S_0-S_2 перехода квантовый выход флуоресценции существенно уменьшается по сравнению с возбуждением длинноволновым светом в области S_0-S_1 перехода, что свидетельствует об увеличении скорости других процессов деградации энергии по сравнению с процессом S_2-S_1 . Отмечены особенности свойств дипирролилметенового комплекса с атомом азота в мезо-положении, связанные с участием в дезактивации энергии возбуждения состояний $пл^*$ -типа, локализованных на этом атоме.

Во **втором** разделе третьей главы рассмотрены результаты исследования свойств возбужденных состояний. Для галоген- и тетрафенилзамещенных комплексов определены времена жизни. Показано, что время жизни флуоресценции не зависит от наличия кислорода в растворе, что свидетельствует о невысокой константе скорости тушения возбужденных синглетных состояний растворенным кислородом. Методом лазерного импульсного фотолиза получены спектры промежуточного (наведенного) поглощения. Для определения квантовых выходов триплетов и коэффициентов их поглощения для соединений с низкой эффективностью интеркомбинационной конверсии при прямом возбуждении использован метод Т-Т переноса энергии.

В **третьем** разделе третьей главы представлены результаты изучения генерационных и нелинейно-оптических свойств борфторидных комплексов дипирролилметенов. Полученные данные указывает на возможность создания высокоэффективных активных лазерных сред на основе BODIPY. Представлены также результаты изучения спектроскопических свойств твердотельных образцов на основе BODIPY, выявлена общая закономерность смещения максимумов поглощения и флуоресценции в длинноволновую область относительно растворов.

В **четвертом** разделе третьей главы представлены результаты исследования стабильности комплексов. Для алкилзамещенных BODIPY найдена достаточно высокая фотостабильность (квантовый выход фотолиза $\sim 10^{-5}$ при длинноволновом возбуждении), фотостабильность фенил- и пропаргиламинозамещенных BODIPY при коротковолновом возбуждении (355 нм) существенно ниже. Исследована возможность повышения фотостабильности комплексов путем добавления в раствор диазибициклооктана.

Исследование стабильности комплексов в протонодонорных средах показало, что электроноакцепторные заместители повышают, а электронодонорные уменьшают устойчивость комплексов в кислой среде.

В пятом разделе третьей главы приведены результаты исследования сенсорных свойств галоген-замещенных комплексов. Возможность использования галоген-BODIPY в качестве сенсоров основана на тушении флуоресценции комплексов кислородом с высокой константой скорости. Для изученных твердотельных образцов отмечено изменение интенсивности люминесценции комплексов в различных условиях, а именно, уменьшение флуоресценции в атмосфере кислорода и ее усиление в атмосфере аргона.

В конце диссертации дано **заключение** и приведены **выводы**, в которых

- отмечена зависимость фотофизических и фотохимических свойств исследованных комплексов от их структуры, природы и фазового состояния растворителя, длины волны и интенсивности возбуждающего излучения;

- показано, что наиболее чувствительны оптические свойства к мезо- и тетрафенил-замещению, менее – к β -алкилзамещению;

- установлено, что ряд комплексов, имеющих высокие выходы флуоресценции и низкие выходы фотопревращений пригодны для создания эффективных, фотостабильных жидких и твердотельных лазерных сред, используемых в области 470-620 нм;

- показано, что галоген-замещение в дипирролилметеновом ядре уменьшает эффективность флуоресценции на порядки из-за увеличения интеркомбинационной конверсии за счет эффекта "тяжелого атома" и приводит к появлению фосфоресценции, интенсивность которой зависит от наличия кислорода в среде, что может быть использовано для создания твердотельных сенсоров на кислород;

- установлена зависимость квантового выхода флуоресценции для некоторых комплексов от длины волны возбуждающего света, что связано с наличием дополнительных (к внутренней конверсии) процессов в S_n - состояниях;

- показано, что электронодонорные заместители уменьшают устойчивость комплексов в кислой среде, а электроноакцепторные – увеличивают.

Выводы диссертации полностью соответствуют поставленным целям исследования, а диссертационная работа в целом вносит вклад в развитие спектроскопии борфторидных комплексов дипирролилметенов.

Аннотация диссертации соответствует содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы полностью отражены в 14 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах (из них 12 статей в журналах, включенных в список ВАК и цитируемых Web of Science и Scopus), а так же в тезисах 10 докладов на конференциях различного уровня.

По диссертации имеются следующие **замечания**.

- в диссертации встречаются орфографические ошибки, например, на стр. 13, 19, 23 (фраза-рекордсмен "соединены с помощью ацителенового"), 28, 32, 36;

- неточные формулировки:

- с. 14: "Он (пиррол) образован четырьмя π -электронами атомов углерода и двумя $2p$ -электронами атома азота." Пиррол образован атомами углерода и азота, а его π -система – электронами.

- с. 17: "...отличительной чертой дипирролилметенов является отсутствие циклизации в молекулах ..." Циклизация – это процесс, а в структуре молекулы отсутствуют (дополнительные) циклы.

- с. 17: "... наличие в них преимущественно не более двух-четырех (в некоторых случаях, шести) пиррольных фрагмента." По определению "ди" – это два фрагмента, а если шесть фрагментов, то это уже "гекса".

- с. 22: "Эта реакция позволяет получать неорганический ряд пирролов". Вероятно, неограниченный.

с. 45: "...комплексы переходных металлов при комнатной температуре обладают высоким квантовым выходом фосфоресценции, а потому уже добились значительных успехов в исследовании OLEDs на основе комплексов". Получается "комплексы .. добились значительных успехов".

с. 47: "фотодинамическая терапия лечения вирусов и онкологических заболеваний". Терапия – это и есть лечение, а вирусы не надо лечить.

с. 71: "происходит значительное упрощение формулы (26) до выражений (34) и (35), соответственно:" Но ниже приведены выражения (27) и (28), а выражения (34) и (35) – совсем о другом.

с. 77 (и далее): термин "изобестических" пишется как "изосбестических" (<http://goldbook.iupac.org/I03310.html>).

с. 84: "... электроноакцепторного пропаргиламинового заместителя". Это электронодонорный заместитель, ср. с 120.

с. 69: "Кинетика гибели триплетных состояний в частично обескислороженных растворах определяется двумя основными процессами: Т-Т аннигиляцией и тушением остаточным кислородом". А как же излучательный и безызлучательный переходы $T_1 \rightarrow S_0$?

В диссертации на с. 65 приведена формула (3) для закона Бугера-Ламберта-Бера,
 $D = \lg(1/T) = \lg(I_0/I) = K \cdot l = 2,3 \lg C \cdot \epsilon$.

где ϵ – коэффициент экстинкции (заметим, что термин "коэффициент экстинкции" признан устаревшим, IUPAC рекомендует термин "молярный показатель поглощения" (МПП), <http://goldbook.iupac.org/M03972.html>, а для обозначения оптической плотности рекомендовано использовать не "D", а "A").

Общепринятая формула для закона Бугера-Ламберта-Бера записывается как

$$A = \epsilon C l,$$

т.е. значение МПП отличается на множитель 2.3 по сравнению с (3), и справочниках приведены именно эти величины. Неясно, какие значения ϵ приведены далее в диссертации, т.е. можно ли их напрямую сравнивать с литературными данными, или надо умножать на 2.3. Тогда, по данным таб. 1, для BODIPY5 в циклогексане получается довольно большое значение $\epsilon = 2.74 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ – это действительно так? Интересно было бы также прокомментировать другие данные таб. 1: при замене метильных групп на этильные (переход от BODIPY3 к BODIPY4) положение максимума и в этаноле и в циклогексане почти не меняется, то же относится к ϵ в этаноле, но ϵ в циклогексане возрастает почти вдвое.

Еще один интересный факт обращает на себя внимание: значения $\phi_T = 0.57$ для BODIPY6 и $\phi_T = 0.56$ BODIPY7 (с. 96), т.е. квантовые выходы триплетов для этих соединений равны, а квантовые выходы фосфоресценции (77K) различаются на два порядка - $\phi_{\text{фосф}} = 0.006$ для BODIPY6 и $\phi_{\text{фосф}} = 0.6$ для BODIPY7 (с. 82). Бром действительно так сильно тушит фосфоресценцию, известны ли еще такие примеры?

Отметим, что вышеперечисленные замечания "терминологического" и "пояснительного" характера не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы Ю.В. Аксеновой.

Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы для использования в Федеральных государственных бюджетных образовательных учреждениях высшего образования: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российский химико-технологический университет (РХТУ) имени Д.И. Менделеева; Национальный исследовательский Томский государственный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Федеральных государственных бюджетных учреждениях науки: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Центр фотохимии Российской академии наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Институте Физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси.

Таким образом, по актуальности, научной новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Ю.В. Аксеновой "Спектроскопическое изучение физико-химических свойств дифторборатов дипирролилметена в основном и возбужденном состояниях" **соответствует критериям**, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, **изложенным в п. 9. Положения** о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а соискатель заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Ю.В. Аксеновой составлен зав. лаб. органической и супрамолекулярной фотохимии отдела нанофотоники ИПХФ РАН, доктором химических наук, профессором Будыкой Михаилом Федоровичем и утвержден на научном семинаре отдела нанофотоники ИПХФ РАН, протокол № 192-15 от 30.10.2015.

Заведующий лабораторией органической и супрамолекулярной
фотохимии Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института проблем химической физики

Российской академии наук

доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

профессор

Будыка Михаил Федорович

Почтовый адрес:

142432, Московская область,

Ногинский район, город Черноголовка,

проспект академика Семенова, 1.

Телефон: 8(49652)21265

E-mail: budyka@icp.ac.ru

Даю согласие на обработку моих персональных данных

Подпись Будыки М.Ф. заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института проблем химической физики

Российской академии наук

доктор химических наук Психа В.И.

