

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра физической и коллоидной химии

ДОПУСТИТЬ К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ГЭК
Руководитель ООП
д-р физ.-мат. наук, доцент
И.А. Курзина
« 14 » _____ 2019 г.



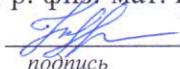
НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

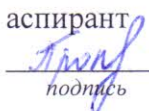
об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА И ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ НА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ДИПИРРОМЕТЕНОВ

по основной образовательной программе подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре
направление подготовки **04.06.01** – Химические науки

Прокопенко Александр Анатольевич

Научный руководитель
д-р физ.-мат. наук, профессор

_____ Р.Т. Кузнецова
подпись
« _____ » _____ 2019 г.

Автор работы
аспирант

_____ А.А. Прокопенко
подпись

Томск-2019

Актуальность работы

Ковалентные комплексы органических соединений с катионами p-, d- и f-элементов обладают высокой хромофорной активностью в видимой области электромагнитного спектра. Комплексы дипиррометенов с дифторборатом (BODIPY), имеющие высокий выход флуоресценции и хорошую фотостабильность были синтезированы в конце прошлого столетия специально для использования в качестве лазерных активных сред. В зависимости от структуры введенных лигандов и свойств растворителей данные комплексы проявляют необходимые для этой цели свойства: широкая спектральная область (в видимой и ближней инфракрасной области электромагнитного спектра), интенсивное поглощение, высокая эффективность флуоресценции, хорошая стабильность при облучении. Они успешно заменили используемые тогда для этой цели родаминовые, полиметиновые, кумариновые красители, и производятся для этих целей рядом коммерческих фирм.

В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с дипиррометенами (dpm), в частности, дипиррометенатов цинка ($[Zn(II)(dpm)_2]$), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры лиганда и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами и требует глубокого изучения для целенаправленного практического использования.

Например, металлокомплексы бис-дипиррометенов (Zn_2L_2) близки по структуре к билирубину и находят свое применение в биологических системах. Так комплексы цинка и меди используются в качестве ДНК интеркаляторов, данные соединения ингибируют репликацию ДНК в быстрорастущих раковых клетках. Комплексы d-элементов с двумя дипиррометеновыми лигандами(dpm): $[Zn(dpm)_2]$ синтезированы сравнительно недавно. Поэтому на данном этапе актуален активный поиск и

изучение связи свойств со структурой новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов не только для лазерных сред, но и для флуоресцентных зондов, оптических маркеров, сенсоров. В последние годы актуален поиск фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода, используемого для фотодинамической терапии (ФДТ) и фотокаталитических реакций. Систематическое изучение фотохимических и фотофизических свойств различных дипиррометенатов позволит выявить комплексы для успешного практического использования в современных оптических устройствах.

Целью диссертационной работы является изучение физико-химических свойств: спектрально-люминесцентных, сенсорных, устойчивости в протонно-донорных средах и фотостабильности под лазерным излучением дипиррометеновых комплексов цинка $[Zn(dpm)_2]$ с различными заместителями в зависимости от природы комплексообразователя, структуры лиганда, температуры, состава окружающей газовой среды.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить спектрально-люминесцентные свойства ряда новых цинковых дипиррометенатов различного строения в сравнении с комплексом бора при аналогичном лиганде в растворах.
2. Исследовать долгоживущее излучение (фосфоресценцию и замедленную флуоресценцию) в зависимости от комплексообразователя, структуры лиганда, растворителя, его температуры (от 77К до $T_{комн}$) и состава окружающей изучаемый образец газовой смеси для поиска более экономичного и легко синтезируемого дипиррометената в качестве сенсорной среды на кислород.
3. Определить количественные характеристики устойчивости ряда цинковых комплексов дипиррометенов в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях.
4. Исследовать фотостабильность изучаемых дипиррометенатов при возбуждении мощным лазерным излучением в зависимости от его

параметров (длины волны, длительности импульса, интенсивности излучения) и природы растворителя (нейтрального, протонодонорного, электроноакцепторного и т.п.)

Научная новизна.

- Впервые систематически изучены физико-химические свойства новых комплексов дипиррометенов с цинком (дипиррометенатов цинка – $[Zn(dpm)_2]$) в сравнении с дипиррометенатами бора (BODIPY) с аналогичными лигандами при возбуждении их лазерным излучением с различными параметрами, установлено влияние комплексообразователя на свойства.

- Впервые на основе сравнения спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств $[Zn(dpm)_2]$ и BODIPY при аналогичных лигандах, содержащих тетрафенильные заместители в пиррольных циклах, установлены и объяснены особенности спектральных характеристик $[Zn(dpm)_2]$: двойные максимумы с необычным распределением интенсивности в длинноволновом поглощении, связанные с возникновением π -стэкинга в дипиррометенатах цинка по сравнению с BODIPY, где π -стэкинг не реализуется, поэтому отсутствуют спектральные особенности.

- Впервые изучено долгоживущее излучение дипиррометенатов цинка с разными лигандами: ($\lambda = 740-810-830$ нм, $\tau = 0.7, 1.2, 2.1, 4.2, 11, 18$ мс) – в замороженных растворах (77К) и твердотельных полимерных матрицах на основе метилцеллюлозы (при комнатной температуре) как при галогензамещенных лигандах, так и без такого замещения, что свидетельствует о возможности применения $[Zn(dpm)_2]$ в качестве сенсорных сред на кислород в газовой смеси.

- Впервые на основе анализа спектральных особенностей ряда дипиррометенатов цинка по сравнению с дипиррометенатами бора при аналогичных лигандах в твердотельных образцах на основе метилцеллюлозы сформулированы рекомендации по структуре новых дипиррометенатов для целенаправленного создания наиболее эффективных и экономичных сред

оптических сенсоров на кислород в газовой смеси.

Основные результаты и выводы

1. На основании исследования физико-химических (спектрально-люминесцентные, фотофизические, фотохимические, сенсорные) свойств растворов и твердотельных матриц, окрашенных дипиррометеновыми комплексами цинка с разной структурой лигандов при $T=298\text{ K}$ и $T=77\text{ K}$ установлено, что в зависимости от структуры лиганда некоторые дипиррометенаты могут быть рекомендованы в качестве не только лазерных, но и сенсорных сред на кислород.

2. Показано, что фотофизические и фотохимические характеристики поглощения и излучения определяются не только структурой лигандов и комплексообразователем, но и природой растворителя, в том числе устойчивостью дипиррометенатов в разных электронных состояниях.

3. Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двухкратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и увеличение экстинкции, но и повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению флуоресценции и появлению фосфоресценции даже без галогензамещения лигандов.

4. Замещение в лиганде дипиррометената с цинком метиленового мезо-спейсера на атом азота не только смещает максимумы поглощения и флуоресценции в длинноволновую область, но и уменьшает выход флуоресценции и приводит к появлению фосфоресценции в том числе для аза-BODIPY. Этот эффект связан с ростом интеркомбинационной конверсии в результате появления в видимой и ближней УФ-области энергетических состояний $\pi\pi^*$, $\pi\sigma^*$ и $\sigma\pi^*$ типа разной мультиплетности, сформированных с участием орбиталей, в которых участвует мезо-азот.

5. Изменение растворителя мало влияет на характеристики спектров поглощения и флуоресценции, но существенно изменяет фотофизику и

фотохимию дипиррометенатов. Переход от неполярного ц/гексана к специфическому этанолу, способному к дополнительным взаимодействиям с комплексообразователями и гетероатомами, увеличивает долю безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения за счет «перестроек» внутри ближней сольватной сферы, которые тормозятся в замороженном состоянии, увеличивая выход флуоресценции.

6. Анализ результатов по исследованию устойчивости в протонодонорных средах показал, что устойчивость $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$ в целом ниже, чем соответствующих BODIPY с аналогичным лигандом. Совпадение спектров протонированных лигандов тетраметил-дипиррометенатов бора и цинка при одинаковых лигандах подтверждает предложенный механизм распада, связанный с протонированием пиррольного азота и последующим необратимым выходом комплексообразователя. Введение электроотрицательных заместителей увеличивает устойчивость комплексов.

7. Изучение фотостабильности и устойчивости дипиррометенатов в $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии показало, что самым фотостабильным при возбуждении на 532 нм является $[\text{Zn}(\text{Ph}_4\text{-dpm})_2]$, что согласуется с аналогичной зависимостью для BODIPY, т.е. обеспечивается лигандом. Минимальный выход фотопревращений обеспечивается максимальной устойчивостью в $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии и минимальным выходом $^1\text{O}_2$. Совокупность полученных результатов показала, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, осуществляющийся при суммарном участии специфической сольватной оболочки и эффективности образования T-состояний при возбуждении.

8. Установлено, что твердотельные образцы из метилцеллюлозы, окрашенные $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_4\text{dpm})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{dpm})_2]$ хорошо фосфоресцируют ($\lambda_{\text{макс}}=760$ нм) и изменяют интенсивность фосфоресценции в зависимости от состава газовой смеси ($\text{Ar}+\text{O}_2$): тушат фосфоресценцию в атмосфере кислорода и увеличивают интенсивность в атмосфере Ar. В случае, если зависимость Штерна-Фольмера $(I/I_0)=1+K_{\text{туш}} \times [\text{O}_2]$ имеет

прямолинейный участок, на основе этих результатов можно приготовить сенсорную среду для оптического определения концентрации кислорода в газовой смеси.

Список публикаций:

Статьи в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, и в журналах, включенных в Web of Science и Scopus:

1. Кузнецова Р. Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринов и аза-дипирринов цинка(II) и бора(III) / Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Д. Е. Башкирцев, **А. А. Прокопенко**, Е. Н. Тельминов, Г. В. Майер, Н. А. Дудина, Е. В. Антипа, А. Ю. Никонова, М. Б. Березин, А. С. Семейкин // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 18–25. – 0.5 / 0.3 п.л. – DOI: [10.7868/S002311971501007X](https://doi.org/10.7868/S002311971501007X)

2. Кузнецова Р. Т. Спектрально-люминесцентные, фотохимические и генерационные характеристики ряда дифтордипиррометенобора(III) в жидких и твердых средах / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, **А.А. Прокопенко**, Д.Е. Башкирцев, Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер, С.М. Арабей, Т.А. Павич, К.Н. Соловьева, Е.В. Антипа // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 56, № 4. – С. 93–101. – DOI: 10.1007/s11182-016-0807-7

3. Aksenova Iu Photonics and application of dipyrroins in the optical devices / Iu Aksenova, D Bashkirtsev, **A Prokopenko**, R Kuznetsova, N Dudina, M Berezin // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – 741. – P. 012127. DOI:10.1088/1742-6596/741/1/012127.

4. Kuznetsova R.T. Photonics of coordination complexes of dipyrroins with p- and d-block elements for application in optical devices / Kuznetsova R.T., Aksenova Iu.V., Bashkirtsev D.E., **Prokopenko A.A.**, Pomogaev V.A., Antina E.V., Berezin M.B., Bumagina N.A. // Journal of Photochemistry and

Photobiology A: Chemistry. – 2018. – V. 354. – P. 147-54.
DOI:10.1016/j.jphotochem.2017.08.068.

5. Aksenova Y.V. Photonics of boron fluoride and zinc dipyrromethene complexes / Aksenova Y.V., **Prokopenko A.A.**, Kuznetsova R.T., Mayer G.V., Bumagina N.A., Berezin M.B. // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 2018. – V. 10614. – P. 106142A. DOI: 10.1117/12.2305471

6. **Прокопенко А. А.** Спектрально-люминесцентные свойства и устойчивость дипиррометенатов цинка(II) различной структуры в протонодонорных средах в основном и электронно-возбужденных состояниях / **А.А. Прокопенко**, Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова, Е. Н. Тельминов, М. Б. Березин, Е. В. Антина // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 2. – С. 258–265. – DOI: 10.1134/S0044453719010229

7. **Prokopenko A** Experimental and theoretical research of photonics of zinc dipyrromethene complexes / **A Prokopenko**, R Kuznetsova and V Pomogaev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1145. – P. 012045. – DOI:10.1088/1742-6596/1145/1/012045

8. Kuznetsova R.T. Photonics of boron and zinc dipyrromethenates as active media for modern optical devices / Kuznetsova R.T., Aksenova Iu.V., **Prokopenko A.A.**, Pomogaev V.A., Antina E.V., Berezin M.B., Bumagina N.A. // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 5-11. – DOI:10.1016/j.molliq.2019.01.049

В соответствии с п. 3.2 «*Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки ТГУ*» выпускная квалификационная работа аспиранта: Научный доклад об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации) «Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов» Прокопенко А.А. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП



И.А. Курзина

Отчет о проверке на заимствования №1



Автор: alexpr898@gmail.com / ID: 6690866

Проверяющий: (alexpr898@gmail.com / ID: 6690866)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://users.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 7
Начало загрузки: 27.05.2019 11:58:08
Длительность загрузки: 00:00:02
Имя исходного файла: Научный доклад Prokopenko (last)
Размер текста: 699 кБ
Символов в тексте: 42265
Слов в тексте: 5067
Число предложений: 472

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 27.05.2019 11:58:10
Длительность проверки: 00:00:02
Комментарии: не указано
Модули поиска: Модуль поиска Интернет

ЗАИМСТВОВАНИЯ

19,87%

ЦИТИРОВАНИЯ

0%

ОРИГИНАЛЬНОСТЬ

80,13%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к документу.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к документу. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.
Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту документа. Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстами. Система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также проверка проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Источник	Ссылка	Актуальность
[01]	11,5%	https://esu.citis.ru/dissertation/4BXBL3GVBNMJYBFRRMPVPYNV	https://esu.citis.ru	20 Ма
[02]	1,52%	Спектроскопическое изучение физико-химических свойств дифторбора...	http://ams.tsu.ru	02 Ок
[03]	1,22%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/c/2015/C27/V1/C27_V1.pdf	http://lib.tpu.ru	09 Но