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
«23» мая 2018 г.

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
об основных результатах подготовленной научно – квалификационной работы (диссертации)

Физико-химические свойства комплексов производных дипирринов с дифторборатом в зависимости от структуры лиганда и типа растворителя

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

Башкирцев Данил Евгеньевич

Научный руководитель
д-р. физ.-мат. наук, профессор
_____ Р.Т. Кузнецова
подпись
«23» мая 2018 г.

Автор работы
аспирант
_____ Д.Е. Башкирцев
подпись

Томск-2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Оптические устройства различного характера широко распространены в современных технологиях и являются их неотъемлемой частью. Потребность многоцелевого использования оптических устройств во многих отраслях науки, техники и медицины приводит к необходимости изучения фотоники новых органических люминофоров. Наиболее яркими представителями данного класса соединений, обладающими необходимыми характеристиками являются координационные комплексы p- и d-элементов с дипирролилметенами (дипиррометенами, дипирринами).

Для успешного применения подобных комплексов и их производных в процессе целенаправленного создания оптических устройств необходимо систематическое исследование их свойств: фотохимических, фотофизических, а также установление зависимости свойств от строения изучаемых флуорофоров, межмолекулярных взаимодействий, температуры, свойств растворителя и его фазового состояния.

Борфторидные и цинковые комплексы дипирринов обладают оптимальными для флуорофоров характеристиками, что позволяет наиболее перспективным представителям данного семейства – борфторидным комплексам дипиррометенов (BODIPY), зарекомендовать себя в качестве эффективных лазерных красителей и флуоресцентных меток.

На данный момент, в многочисленных публикациях по BODIPY изложены, в основном, методики их синтеза, в то время как работ по изучению связи структуры со свойствами недостаточно. В литературе приведены разрозненные результаты по спектрально-люминесцентным и генерационным свойствам ряда коммерческих BODIPY-производных, которые пока не позволяют сформулировать общий подход к обсуждению фундаментальных проблем связи структуры со свойствами и предложить целенаправленный выбор заместителей для получения лазерно-активных и фосфоресцирующих сред. Существующий в настоящее время подход к использованию для

фотодинамической терапии фосфоресцирующих комплексов порфиринов с благородными металлами (Pd, Pt), создание которых экономически затратно, требует изучения возможности создания для этой цели менее дорогостоящих фосфоресцирующих соединений, например, на основе BODIPY-комплексов. На данном этапе практически не изучена стабильность этих соединений в основном и возбужденном состояниях в зависимости от структуры, среды, в которую они помещены, и параметров возбуждающего излучения.

Поэтому изучение связи физико-химических свойств со структурой борфторидных комплексов дипирринов в зависимости от межмолекулярных взаимодействий с сольватной оболочкой и возбуждающим излучением весьма актуально, т.к. позволит выявить функциональные закономерности, наиболее перспективные структуры и среды для создания различных оптических устройств на их основе.

В связи с этим целью диссертационной работы являлось спектроскопическое изучение физико-химических свойств ряда новых неизученных ранее борфторидных комплексов дипирринов в основном и электронно-возбужденном состояниях в зависимости от их структуры и межмолекулярных взаимодействий в сольватной оболочке для установления фундаментальных закономерностей, что важно для их оптимального использования в различных оптических устройствах.

Для реализации намеченной цели решались следующие задачи:

1. Изучение связи физико-химических свойств комплексов р-элементов с дипирринами, в зависимости от их строения, межмолекулярных взаимодействий, температуры, растворителя и его фазового состояния. Изучение спектрально-люминесцентных свойств ряда новых борфторидных комплексов дипирринов различного строения в жидких и замороженных (77К) растворах, а также твердотельных образцах (матрицы и пленки) различного состава.

2. Измерение спектральных параметров и определение времен жизни борфторидных комплексов дипирринов в возбужденных состояниях.

3. Исследование генерационных характеристик и фотостабильности изучаемых комплексов при возбуждении лазерным излучением в зависимости от его параметров и межмолекулярных взаимодействий в растворах и твердых матрицах.

Научная новизна

- Впервые систематически изучены спектрально-люминесцентные, генерационные и фотохимические свойства новых ранее неисследованных BODIPY-комплексов; установлена связь свойств со структурой соединений, природой, фазовым состоянием растворителя и параметрами возбуждающего излучения; определены возможные области практического применения изученных соединений.

Практическая значимость результатов работы

Результаты, полученные в ходе исследований генерационных и фотохимических характеристик, указывают на возможность создания не только активных сред перестраиваемых лазеров в области 470-620 нм с высоким КПД генерации и ресурсом работы, но и других оптических устройств на основе борфторидных комплексов дипирринов.

Научные положения, выносимые на защиту:

В зависимости от заместителей в лиганде, комплексообразователя и среды, в которую они помещаются (растворитель, твердотельная матрица или пленка), координационные комплексы дипиррометенов могут быть использованы при создании современных оптических устройств:

1. В качестве фотосенсибилизатора для генерации синглетного кислорода: галоген-(дихлор, дибром, дииод)-тетрафенил-аза-BODIPY **(Cl_2-Ph_4-aza-BODIPY, Br_2-Ph_4-aza-BODIPY, I_2-Ph_4-aza-BODIPY)** для использования в ФДТ и фотокатализе окислительных реакций.
2. Наиболее эффективный фотосенсибилизатор синглетного кислорода - **Br_2-Ph_4-aza-BODIPY с выходом $^1O_2$ до 0.89,** имеющий самую высокую фотостабильность, указывает на сложность механизма

фотопревращений и существенно повышает практическое использование этого соединения в качестве оптического устройства

Апробация работы

Результаты исследований, представленные в научном докладе, докладывались и обсуждались на 14 Международных и всероссийских научных конференциях в том числе: Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012, 2014, 2015, 2017), Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015, 2016), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015), Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015), Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Химия (Новосибирск, 2016), Международная конференция AMPL (Импульсные лазеры на переходах атомов и молекул) (Томск, 2013, 2015, 2017) и др.

Работа выполнялась в рамках:

Гранта РФФИ №14-03-900-11-Бел_а, а также частично НИР по программе повышения конкурентоспособности ТГУ "Фотофизика и фотохимия органических соединений и молекулярных систем"

Личный вклад автора

Основные результаты диссертации получены лично автором, либо при непосредственном его участии. Совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Р.Т. Кузнецовой была поставлена научная задача, решаемая в рамках диссертационной работы, выявление актуальных направлений исследований в результате анализа литературы по теме исследования, а также проведено обсуждение и подготовка публикаций полученных результатов работы.

Синтез представленных борфторидных комплексов дипирринов проведен сотрудниками Института химии растворов РАН им Г.А.Крестова и Ивановского государственного химико-технологического университета (г. Иваново) с соблюдением всех методов контроля чистоты соединений под руководством д.х.н. М.Б. Березина, д.х.н. Е.В. Антиной, д.х.н. А.С. Семейкина.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования и аппаратуры для регистрации спектроскопических, лазерных и сенсорных характеристик, многократной воспроизводимостью полученных результатов в пределах погрешности, их согласием с данными других авторов для близких по строению дипирриновых комплексов, указанных в литературе.

Публикации

По теме научного доклада опубликовано 20 научных работ, в том числе 7 статей в журналах, включенных в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук (в том числе 6 статей в журналах, индексируемых Web of Science, и 1 статья в российском научном журнале, переводная версия которого индексируется Scopus), 13 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Список публикаций по теме научной работы:

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 базы данных Web of Science и Scopus:

1. Кузнецова Р.Т. Спектроскопические и лазерные характеристики новых эффективных люминофоров для широкой области спектра на основе комплексов производных дипирролилметена с дифторборатом / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, Т.А. Солодова, **Д.Е. Башкирцев**, Т.Н. Копылова, Е.Н. Тельминов, Г.В. Майер, М.Б. Березин, А.С. Семейкин, С.Л. Ютанова, Е.В. Антина, С.М. Арабей, Т.А. Павич, К.Н. Соловьев // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115, № 5. – С. 797–806.

в переводной версии журнала:

Kuznetsova R.T. Spectroscopic and laser characteristics of new efficient luminophores for a wide spectral range based on complexes of dipyrrolylmethene derivatives with difluorine borate / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, T.A. Solodova, **D.E. Bashkirtsev**, T.N. Kopylova, E.N. Tel'minov, G.V. Mayer, M.B. Berezin, A.S. Semeikin, S.L. Yutanova, E.V. Antina, S.M. Arabei, T.A. Pavich, K.N. Solovyov // Optics and Spectroscopy. – 2013. – V. 115, Is. 5. – P. 708–716.

2. Кузнецова Р.Т. Фотоника метил- и фенилзамещенных дипирринатов и аза-дипирринатов 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. Антина, А.Ю, Никонова, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Химия высоких энергий. – 2015. – Т. 49, № 1. – С. 18–25.

в переводной версии журнала:

Kuznetsova R.T. Photonics of zinc(II) and boron(III) chelates with methyl-and phenyl-substituted dipyrromethenes and azadipyrromethenes / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, **D.E. Bashkirtsev**, A.A. Prokopenko, E.N. Tel'minov, G.V. Mayer, N.A. Dudina, E.V. Antina, A.Yu. Nikonova, M.B. Berezin, and A.S. Semeikin // High Energy Chemistry. – 2015. – V. 49, Is. 1. – P. 18–25.

3. Синельников А.Н. Фотофизика координационных комплексов BF_2 с дигалогензамещенными тетрафенил-MS-аза-дипирролилметена / А.Н. Синельников, Ю.В. Аксенова, Р.Т. Кузнецова, В.Я. Артюхов, **Д.Е. Башкирцев**, И.П. Поздняков, М.Б. Березин // Химия высоких энергий. – 2016. – Т. 50, № 4. – С. 277–285.

в переводной версии журнала:

A.N. Sinelnikov Photophysics of boron difluoride chelates with dihalogenated tetraphenyl-MS-azadipyrromethenes / A.N. Sinel'nikov, Iu.V. Aksenova, R.T. Kuznetsova, V.Ya. Artyukhova, **D.E. Bashkirtsev**, I.P. Pozdnyakov, and M.B. Berezin // High Energy Chemistry. – 2016. – V. 50, Is. 4. – P. 266–273.

4. Iu. Aksenova Photonics and application of dippyrinates in the optical devices / Iu. Aksenova, **D. Bashkirtsev**, A. Prokopenko, R. Kuznetsova, N. Dudina, M. Berezin // Journal of Physics: Conference Series. – 2016.

5. Кузнецова Р.Т. Определение квантового выхода синглетного кислорода, сенсибилизированного галогенированными BF_2-дипиррометенами / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, **Д.Е. Башкирцев**, А.С. Шулев, Е.В. Антина, М.Б. Березин, Н.А. Бумагина // Химия высоких энергий. – 2017. – Т. 51, № 3. – С. 190–196.

в переводной версии журнала:

Kuznetsova R.T. Determination of the quantum yield of singlet oxygen sensitized by halogenated boron difluoride dipyrromethenes / R.T. Kuznetsova, Iu.V. Aksenova, **D.E. Bashkirtsev**, A.S. Shulev, E.V. Antina, M.B. Berezin, and N.A. Bumagina // High Energy Chemistry. – 2017. – V. 50, Is. 3. – P. 190–196.

6. R.T. Kuznetsova Photonics of coordination complexes of dipyrrins with p- and d-block elements for application in optical devices / R.T. Kuznetsova, Iu.V. Aksenova, **D.E. Bashkirtsev**, A.A. Prokopenko, V.A. Pomogaev, E.V. Antina, M.B. Berezin, N.A. Bumagina // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2018. – Is. 354. – P. 147–154.

Публикации в других научных изданиях:

7. Кузнецова Р.Т. Спектрально-люминесцентные, фотохимические и генерационные характеристики ряда дифтородипиррометенобора (III) в жидких и твердых средах / Р.Т. Кузнецова, Ю.В. Аксенова, А.А. Прокопенко, **Д.Е. Башкирцев**, Е.Н. Тельминов, С.М. Арабей, Т.А. Павич, К.Н. Соловьев, Е.В. Антина // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 4. – С. 93–101.

в переводной версии журнала:

Kuznetsova R.T. Spectral-luminescent, photochemical, and lasing characteristics of boron dipyrromethene difluoro(III) derivatives in liquid and solid-state media / R.T. Kuznetsova, Yu.V. Aksenova, A.A. Prokopenko, **D.E. Bashkirtsev,** E.N. Tel'minov, S.M. Arabei, T.A. Pavich, K.N. Solovyov, and E.V. Antina // Russian Physics Journal. – 2016. – V. 59, Is. 4. – P. 568–576.

8. **Башкирцев Д. Е.** Спектрально-люминесцентные характеристики цинковых и борфторидных комплексов с дипирролилметенами / **Д.Е. Башкирцев**, Ю.В. Аксенова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Томск, 26-29 мая 2014 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – Т. 1. – С. 169–171.

9. Аксенова Ю.В. Изучение фотоники комплексов дипирринов цинка (II) и бора (III) / Ю.В. Аксенова, **Д.Е. Башкирцев** // XII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: сборник научных трудов. Томск, 21-24 апреля 2015 г. – Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 1. – С. 326-328/ – Т. 2. – С. 31.

10. **Башкирцев Д.Е.** Исследование фотоники борфторидных азоа-замещенных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами / **Д.Е. Башкирцев**, Р.Т. Кузнецова // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы международной научной конференции. Томск, 21-22 мая 2015 г. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 31.

11. **Башкирцев Д. Е.** Исследование фотоники борфторидных аза-замещенных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами / **Д.Е. Башкирцев**, Ю.В. Аксенова, А.А. Прокопенко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Томск, 25-29 мая 2015 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 1. – С. 188–190.

12. Прокопенко А.А. Спектрально-люминесцентные свойства комплексов дипиррометенов с цинком в жидких и замороженных растворах / А.А. Прокопенко, **Д.Е. Башкирцев**, Ю.В. Аксенова // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. Томск, 25-29 мая 2015 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 1. – С. 239–241.

13. **Bashkirtsev D.E.** Photonics of azo-substituted dipyrromethene complexes with p- and d-elements / **D.E. Bashkirtsev**, R.T. Kuznetsova and M.B. Berezin // The XII International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers: Abstract. Tomsk, September 14-18, 2015. – Tomsk, 2015. – P. 20-21.

14. **Башкирцев Д.Е.** Фотоника аза-замещенных борфторидных комплексов с дипирролилметенами / **Башкирцев Д.Е**., Прокопенко А.А., Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т., Березин М.Б. // I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»: сборник материалов. Казань, 25 –28 ноября 2015 г. – Казань, 2015. – С. 325.

15. Прокопенко А.А. Фотоника дипиррометеновых комплексов цинка (II) и бора (III) / Прокопенко А.А., Аксенова Ю.В., Кузнецова Р.Т., **Башкирцев Д.Е**., Дудина Н.А.// I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века»: сборник материалов. Казань, 25 –28 ноября 2015 г. – Казань, 2015. – С. 524.

16. **Башкирцев Д.Е.** Изучение фотофизических и фотохимических свойств аза-замещенных борфторидных комплексов с дипирролилметенами / **Д.Е. Башкирцев.** // Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Химия. Новосибирск, 16-20 апреля 2016 г., – Новосибирск 2016. – С. 76.

17. **Башкирцев Д.Е.** Исследование фотофизических и фотохимических свойств производных комплексов дипиррометенов с p- и d-элементами / **Д.Е. Башкирцев**, А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова // XIII Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: сборник научных трудов. Томск, 26-29 апреля 2016 г. – Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – Т. 2. – С. 59-61.

18. **Башкирцев Д.Е.** Оптические характеристики и стабильность борфторидных комплексов дипиррометенов / **Д.Е. Башкирцев**, Ю.В. Аксенова, Р.Т. Кузнецова, М.Б. Березин. // 11-я Всероссийская конференция с международным участием «Химия фтора», посвященная 110-летию со дня рождения академика И. Л. Кнунянца: сборник материалов. Москва, 26-30 июня 2016 г., – Москва 2016. – С. 147.

19. **Башкирцев Д.Е.** Оптические характеристики и стабильность борфторидных комплексов дипиррометенов / **Д.Е. Башкирцев**, Ю.В. Аксенова. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва. Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. –С. 190–191.

20. **Bashkirtsev D.E.** Photophysical and photochemical processes in boron fluoride complexes of dipyrromethenes and their applications in modern optical devices / **D.E. Bashkirtsev**, Iu.V. Aksenova, R.T. Kuznetsova, M.B. Berezin // The XIII International Conference Atomic and Molecular Pulsed Lasers: Abstract. Tomsk, September 10-15, 2017. – Tomsk, 2015. – P.109.

АНТИПЛАГИАТ
ТВОРИТЕ СОБСТВЕННЫМ УМОМ

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: danil.bashkirtsev@gmail.com / ID: 4228280
Проверяющий: (danil.bashkirtsev@gmail.com / ID: 4228280)

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- http://www.antiplagiat.ru

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 11
Начало загрузки: 23.05.2018 19:20:50
Длительность загрузки: 00:00:01
Имя исходного файла: Научный доклад (Башкирцев Д.Е.)
Размер текста: 681 кБ
Символов в тексте: 35479
Слов в тексте: 4268
Число предложений: 576

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
Начало проверки: 23.05.2018 19:20:51
Длительность проверки: 00:00:01
Комментарии: не указано
Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
21,43%	0%	78,57%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-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, по отношению к общему объему документа.
Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.
Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	3,99%	4,85%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/...	http://lib.tpu.ru	09 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	15	22
[02]	1,99%	4,15%	Спектроскопическое изучен...	http://dslib.net	03 Июл 2016	Модуль поиска Интернет	2	6
[03]	1,23%	3,51%	http://www.lib.tpu.ru/fulltext/...	http://lib.tpu.ru	09 Ноя 2017	Модуль поиска Интернет	5	21

Еще источников: 13
Еще заимствований: 14,23%

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) «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПИРРИНОВ С ДИФТОРБОРАТОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДА И ТИПА РАСТВОРИТЕЛЯ» Башкирцева Д.Е. размещается в репозитории с изъятием некоторых разделов в соответствии с решением правообладателя.

Руководитель ООП И.А. Курзина

Химический факультет