

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Шеховцова Никиты Александровича** «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование» по специальности 1.4.4. Физическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора физико-математических наук **Козловой Светланы Геннадьевны**, членов комиссии – доктора химических наук **Булусевой Любви Геннадьевны**, доктора физико-математических наук, профессора **Окотруба Александра Владимировича**, в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 14.12.2023 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Шеховцова Никиты Александровича** и состоявшегося обсуждения приняла следующее заключение.

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 25.01.2024 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование» в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 6 статьях, опубликованных **Шеховцовым Никитой Александровичем** в рецензируемых международных журналах, индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 12 докладов на российских и международных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет 95 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в

диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенному на официальном сайте ИХХ СО РАН.

5. В диссертационной работе при помощи современных квантовохимических методов проведен детальный анализ механизмов поглощения света и люминесценции ряда органических и координационных соединений на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и 6-(2-гидроксифенил)пиримидина, содержащих в своей структуре короткую внутримолекулярную водородную связь O-H...N и способных проявлять фотоперенос протона (ESIPT-внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии). Уровни теории, выбранные автором диссертации, позволили воспроизвести экспериментальные фотофизические данные с высокой точностью. За счет сравнительного анализа расчетных и экспериментальных данных удалось описать природу всех фотохимических и фотофизических процессов, характерных для исследуемых соединений. Согласно данным расчетов, в большинстве исследуемых соединений процесс фотопереноса протона происходит безбарьерно. Показано, что в твердом состоянии все органические лиганды – производные 1-гидрокси-1*H*-имидазола флуоресцируют из состояния S_2 с нарушением правила Каши. Основной причиной несоблюдения правила Каши является большой энергетический зазор S_2-S_1 (около 0.7 эВ), который препятствует эффективной внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, в соответствии с законом энергетических зазоров. В отличие от лигандов, ESIPT-активные комплексы цинка(II) с этими лигандами флуоресцируют по правилу Каши из состояния S_1 , что связано с уменьшением энергетического зазора $S_2 - S_1$ и, следовательно, с увеличением скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$.

В работе продемонстрировано влияние ряда факторов на процесс фотопереноса протона и на механизмы люминесценции. Расчеты показали, что модификация протоноакцепторной части ESIPT-активной молекулы на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола способна повлиять на эффективность фотопереноса протона и, соответственно, на энергию флуоресценции, в то время как модификация протонодонорной части не оказывает существенного влияния на ESIPT и на энергию эмиссии. Установлено, что переход от твердого состояния к раствору может способствовать изменению кривых потенциальной энергии возбужденных состояний молекулы и ведет к смене механизма эмиссии.

Установлено, что 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидин и комплекс цинка(II) с этим соединением проявляют уникальное сочетание флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ и фосфоресценции $T_2 \rightarrow S_0$, когда в обоих случаях нарушается правило Каши. Эффективная интеркомбинационная конверсия между состояниями S_2 и T_2 обеспечивает термически активированную замедленную флуоресценцию (ТАЗФ) по пути $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$ в обоих соединениях. Показано, что протонирование или депротонирование ESIPT-активного

соединения на основе 6-(2-гидроксифенил)пиримидина также способно приводить к изменению механизма люминесценции.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Шеховцова Никиты Александровича «Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование».
2. Утвердить официальными оппонентами:
 - **Шелковникова Владимира Владимировича**, доктора химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;
 - **Чайковскую Ольгу Николаевну**, доктора физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».
3. Утвердить в качестве ведущей организации **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Новосибирск.

д.ф.-м.н. Козлова Светлана Геннадьевна

д.х.н. Булушева Любовь Геннадьевна

д.ф.-м.н., профессор Окотруб Александр Владимирович

17.06.2024

Подписи Козловой С.Г.,
Булусевой Л.Г., Окотруба А.В.
заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н. Герасько О.А.

