

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт химии
твердого тела и механохимии СО РАН
и.х.н., чл. корр. РАН,
Александр Петрович Немудрый



2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертационную работу Шеховцова Никиты Александровича
**“ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В
КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПИРИМИДИНА И
ИМИДАЗОЛА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ”**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Диссертационная работа Н.А.Шеховцова посвящена квантово-химическому исследованию т.н. ESIPT (Excited-state intramolecular proton-transfer) люминофоров, интенсивно используемых в качестве диагностических зондов (сенсоров) жизненно важных для человека катионов металлов, таких как Mg^{2+} и Zn^{2+} . ESIPT соединения содержат водородную связи O-H...Y или N-H...Y (Y=O,N), которые под действием света могут менять тауомерную форму в возбужденном состоянии с переносом протона по водородной связи. Такие особенности ESIPT-соединений приводят к люминесценции с большим стоксовым сдвигом. Катион металла при взаимодействии с традиционным ESIPT люминофором замещает протон водородной связи, меняя специфическим образом спектр люминесценции. Последнее обстоятельство используется для идентификации катиона.

Руководитель диссертанта - М.Б. Бушуев - развивает оригинальное направление по синтезу бифункциональных ESIPT-люминофоров, способных координировать двухзарядный катион металла в дополнительном месте молекулы без разрушения водородной связи. Механизмы возбуждения и эмиссии ESIPT-соединений с одновременно присутствующими водородной и координационной связями в разных фрагментах соединения практически неизвестны. Квантово-химическое исследование указанных механизмов представляет собой несомненно **актуальную** задачу.

Для исследования указанных ESIPT-люминофоров в работе был применен впечатляюще **широкий набор методов молекулярного моделирования** в разнообразных пакетах программ, что в сочетании с имеющимися в группе Бушуева экспериментальными данными обеспечивает **достоверность** полученным результатам. Здесь присутствуют как

широко используемая в настоящее время теория функционала плотности (DFT) в статическом и нестационарном состоянии (TDDFT), так и реже используемые многоконфигурационные методы CASSCF и NEVPT2 на основе теории Хартри-Фока и метод связанных кластеров (СС). Эффект растворителя учитывался в рамках стандартного приближения поляризуемого континуума PCM, а для учета влияния твердофазного окружения использовалась комбинация квантовой и молекулярной механики QM/MM. Сочетание новых объектов и обширного набора теоретических методов моделирования придает данной работе очевидную новизну и фундаментальный характер.

В рамках данного диссертационного исследования поставлена цель установления механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESIPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также самих ESIPT-активных лигандов при помощи квантовохимических методов анализа

Н. А. Шеховцов установил механизмы поглощения, люминесценции и фотопереноса протона для ряда ESIPT-активных комплексов в лигандами на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина путём сравнительного анализа данных, полученных расчётно-теоретическими и экспериментальными методами анализа. Благодаря тщательному подбору уровней теории квантово-химических расчётов, выполненные вычисления с неплохой точностью воспроизвели экспериментальные данные и позволили предложить разумные механизмы фотохимических и фотофизических превращений исследуемых соединений.

Автор в частности установил, что все рассмотренные в данной работе ESIPT-активные лиганды – производные 1-гидрокси-1*H*-имидазола флуоресцируют из состояния S_2 с нарушением правила Каши, в то время как ESIPT-активные комплексы с этими же лигандами, напротив, флуоресцируют с соблюдением правила Каши из состояния S_1 . Показано, что подобное «переключение» механизма эмиссии при переходе от лигандов к комплексам коррелирует с величиной энергетического зазора $S_2 - S_1$: большой зазор в случае лигандов препятствует эффективной внутренней конверсии из S_2 в S_1 , а уменьшение этого зазора в случае комплексов приводит к эффективному заселению люминесцирующего состояния S_1 . Автор проанализировал влияние ряда факторов на механизм и энергию люминесценции и установил, что модификация протоноакцепторной части молекулы ESIPT-флуорофора на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола способна влиять на эффективность процесса ESIPT и на положение полосы флуоресценции, в то время как модификация протонодонорной части не оказывает на это существенного влияния. Также диссертант продемонстрировал, что переход от твёрдого состояния к раствору способствует значительному изменению кривых потенциальной энергии возбуждённых электронных состояний молекулы и для некоторых систем приводит к смене механизма эмиссии.

Соискатель показал, что рассмотренные в работе соединения на основе (2-гидроксифенил)пиримидина проявляют как флуоресценцию с нарушением правила Каши ($S_2 \rightarrow S_0$), так и фосфоресценцию с нарушением правила Каши ($T_2 \rightarrow S_0$), и

объяснил различие в разной эффективности фосфоресценции лиганда и комплекса цинка(II) на основании сравнения матричных элементов спин-орбитального взаимодействия для этих двух соединений. Наконец, автор продемонстрировал, что протонирование или депротонирование ESIPT-активной молекулы способно приводить к переходу от флуоресценции против правила Каши к флуоресценции по правилу Каши.

Учитывая практически полное отсутствие литературных данных по изучению механизмов фотофизических и фотохимических свойств ESIPT-активных координационных соединений, полученные в ходе работы результаты обладают большой значимостью. Как указано выше, некоторые из изученных ESIPT-активных люминофоров излучают из состояния S_2 с нарушением правила Каши. Исключения из этого правила известны только для нескольких десятков систем, в связи с чем представленная работа претендует на заметный вклад в данную область. Найденные механизмы заселения возбуждённых состояний с последующей релаксации из этих состояний полезны и для практических целей, связанных с возможным дизайном ESIPT-люминофоров с требуемыми фотофизическими и фотохимическими свойствами для дальнейшего применения в оптоэлектронике.

Большой теоретический интерес представляет найденный автором пример безызлучательной деактивации возбужденного состояния S_1 через коническое пересечение (представляющее собой бирадикалоидное состояние) с термом основного состояния.

Диссертационная работа Н. А. Шеховцова изложена на 160 страницах и содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), методов и объектов исследования (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, основных результатов и выводов и списка цитируемой литературы (134 ссылки). Полученные результаты ясно и подробно изложены и детально обсуждены. **Общие выводы** диссертации полно отражают результаты выполненного автором теоретического исследования.

Замечания по диссертации:

1. Поскольку диссертационная работа основана на квантово-химических расчетах, было бы уместно привести более подробный обзор теоретических методов, использованных для решения задач работы. В том коротком обзоре методов, который сделан автором, практически отсутствует описание основных теоретических концепций, на которых построены используемые методы, таких как теория функционала плотности и многоконфигурационная теория самосогласованного поля.
2. Не достаточно убедительно объяснение, почему при координировании лиганда HL^P катионом Zn^{2+} с двумя анионами хлора меняется механизм эмиссии и «снова» выполняется правило Каши (раздел 3.1.4.3. стр.74) в отличие от эмиссии свободного лиганда. Основные параметры, с помощью которых автор объяснил нарушения правила Каши для свободного лиганда HL^P , а именно, большую разницу в энергии состояний S_1^T и S_2^T (0.7 эВ) и наличие конического пересечения

термов S_0^T и S_1^T , в случае комплекса $[Zn(HL^P)Cl_2]$, казалось бы, не должны заметно меняться. И действительно, указанная разница энергий падает с 0.7 до 0.5 эВ, т.е. не очень сильно, при переходе от свободного лиганда к координированному цинком, соответственно. А коническое пересечение загадочным образом исчезает. И это выглядит необъяснимым, т.к. координированный катион прямо не связан с пиридиновым фрагментом, вращение которого в случае некоординированного цинком лиганда HL^P разумно объясняло появление конического пересечения.

3. Утверждение, что метод DFT является одностерминантным (стр.53) и, поэтому, не может применяться для использования систем с открытой оболочкой, является некорректным. В исходной статье Кознберга-Кона доказывалось, что для невырожденной волновой функции, одноэлектронная плотность является фундаментальной переменной многоэлектронной теории и полная энергия любой многоэлектронной системы является ее функционалом. Причем ограничение невырожденности, как писали авторы, может быть снято. Таким образом, эта теория не ограничивается одностерминантными волновыми функциями. Более того, в нобелевском докладе Кона доказывалось, что «область применимости традиционных многочастичных методов при условии достижимости необходимой химической точности обычно ограничивается молекулами, содержащими небольшое число химически активных электронов, $N \leq O(10)$ ».

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на **общую высокую оценку** диссертационной работы Н.А. Шеховцова. Достоверность изложенных результатов не вызывает сомнений.

Заключение

Диссертационная работа Н. А. Шеховцова является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Основные результаты работы представлены в 6 публикациях в международных рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus. Высокий уровень работы подтверждает то, что пять из этих статей опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль (Q1) по данным сайта SCImago (*Inorganic Chemistry, Dalton Transactions, ChemPlusChem*). Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

Диссертационная работа соответствует п. 1 «экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 4 «теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования», п. 10 «создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» и п. 11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об

электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Таким образом, диссертационная работа **Шеховцова Никиты Александровича** «*Фотоперенос протона и механизмы люминесценции в комплексах цинка(II) с лигандами на основе пиримидина и имидазола: теоретическое исследование*» представляет законченную научно-исследовательскую работу, которая полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия. По новизне и актуальности полученных результатов, а также теоретической и практической значимости представленная диссертационная работа удовлетворяет критериям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание учёной степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 20 марта 2021 г., а её автор, *Шеховцов Никита Александрович*, **достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв подготовил:

Зильберберг Игорь Леонидович



19.07.2024

Доктор химических наук по специальности 1.4.4. - физическая химия, главный научный сотрудник, руководитель группы теоретической и вычислительной химии твердого тела. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН).

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Телефон: +7-383-332-40-02; e-mail: secretary@solid.nsc.ru

Доклад Н.А.Шеховцова по диссертационной работе заслушан и подробно обсужден на семинаре группы теоретической и вычислительной химии твердого тела с участием сотрудников других лабораторий 28.06.2024 г. Работа была единогласно поддержана участниками семинара. На семинаре присутствовали: д.х.н. г.н.с. И.Л.Зильберберг, д.х.н. с.н.с. А.А.Сидельников, к.ф.-м.н. с.н.с. А.А.Шубин, к.ф.-м.н. с.н.с. И.В.Юданов, к.х.н. с.н.с. С.А.Чижик, к.х.н. с.н.с. И.И.Гайнутдинов, м.н.с. В.Ю.Ковальский, асп. Н.А.Афимченко, асп. Д.Э.Фазылбекова, асп. М.Ф.Федосеев.