

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Шеховцова Никиты Александровича
"ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В
КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ПИРИМИДИНА И
ИМИДАЗОЛА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ",
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 – физическая химия

Диссертационная работа Н. А. Шеховцова представляет собой детальное квантовохимическое исследование механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESIPT-активных (ESIPT - Excited State Intramolecular Proton Transfer) комплексов Zn(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1Н-имидазола и (2-гидроксифенил)пиридинина, а также самих ESIPT-активных лигандов. Изученные объекты являются **принципиально новыми**, их синтез является результатом реализации красивой идеи о необходимости дополнительного N,N-сайта, позволяющего сохранить активный ESIPT-сайт при комплексообразовании. Рассмотренные системы обладают уникальными фотофизическими свойствами, которые могут стать основой для практических разработок, поэтому проведённое исследование, безусловно, следует считать **актуальным**. Тем более что, как отмечено в автореферате, число экспериментальных работ в области исследований свойств ESIPT-люминофоров значительно превышает число теоретических.

Наиболее интересными представляются следующие результаты.

На основе сравнительного анализа экспериментальных данных и результатов расчетов обнаружено, что все свободные органические лиганды на основе 1-гидрокси-1Н-имидазола флуоресцируют из состояния S_2 , что противоречит одному из фундаментальных правил фотофизики - правилу Каши, тогда как их комплексы с Zn(II) - в соответствии с правилом Каши из состояния S_1 .

Синтезированное соавторами диссертанта ESIPT-активное соединение 4-(3,5-диметил-1-Н-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиридин также содержит дополнительный N,N-сайт и его комплекс демонстрирует фотоперенос протона. По данным экспериментов фотофизика этого соединения сочетает сразу три механизма излучательной релаксации – флуоресценцию, фосфоресценцию и термически активированную замедленную флуоресценцию по пути $T_2 \rightarrow S_2 \rightarrow S_0$, что подтверждено расчетами высокого уровня. Согласно результатам расчетов, в твердом состоянии это соединение проявляет уникальное сочетание флуоресценции и фосфоресценции против правила Каши, ($S_2 \rightarrow S_0$) и ($T_2 \rightarrow T_0$).

Автор использует современные методы квантовой химии и оригинальную методику исследования процесса ESIPT в твердой фазе, основанную на применении комбинированного метода QM-MM. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Ознакомление с авторефератом позволяет заключить, что диссертационная работа Шеховцова Н. А. является законченным исследованием, выполненным на актуальную тему и вносящим новый вклад в понимание механизмов фотофизических и photoхимических процессов. Изложенный в автореферате материал демонстрирует большой объем выполненной диссидентом работы. Полученные результаты представляют интерес для дальнейших исследований в области физической и координационной химии, а также материаловедения.

Автореферат написан хорошим языком и хорошо оформлен. Имеется следующее замечание: Диссертационная работа Н. А. Шеховцова - теоретическое исследование, естественно, первый вывод - «установлены уровни теории ...», приводящие к адекватному описанию экспериментальных фотофизических данных». Но результат этот скрыт от читателя, т.к. в автореферате не упоминаются ни функционалы, ни базисные наборы. Конечно, все это есть в диссертации, но число читателей автореферата гораздо больше, поэтому такие существенные детали расчетов следовало бы привести. Отмечу, что сделанное замечание не влияет на высокую оценку рецензируемой работы.

Считаю, что диссертационная работа Шеховцова Н. А. соответствует критериям, установленным в п.п. 9, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

На обработку персональных данных согласна.

Щеголева Людмила Николаевна, доктор химических наук (1.4.4 – Физическая химия), старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Лаборатории электрохимии-активных соединений и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН).

03.09.2024 г.

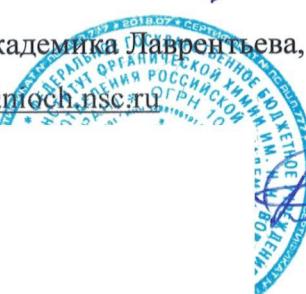
 Щеголева Л. Н.

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9,

Тел. +7 (383) 330-56-90, E-mail: sln@moch.nsc.ru

Подпись Щеголевой Л.Н. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН,



 Бредихин Р.А.