

## 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-1*H*-имидазола и (2-гидроксифенил)пириимидина, 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 проведенное 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-1*H*-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-*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пириимидин 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 ( $T_2 \rightarrow T_0$ ).

