

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Изучение реакций возбужденного состояния в многоатомных молекулах и комплексах является одним из основных направлений молекулярной физики и химии. Такие процессы, как перенос заряда, внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT), перенос энергии, резонанс Фёрстера, образование эксимеров и эксиплексов находятся в центре внимания исследователей в течение последних десятилетий. Среди них процессы ESIPT, которые наблюдаются экспериментально и происходят в органических соединениях, играют ключевую роль в фотосинтезе и функционировании биологических организмов. Многочисленные соединения подвергаются реакции переноса протона как в основном, так и/или в возбужденном состоянии и демонстрируют довольно часто эффективное спонтанное излучение, в частности, двойную флуоресценцию. Изучение двойной флуоресценции позволяет исследователю получить подробную информацию о фотофизических процессах и фотохимических реакциях, а также и сопутствующих процессах, используя чувствительные и удобные флуоресцентные методы. Однако до сих пор не было уделено внимание теоретическому и аналитическому изучению возможных реакций между более высокими возбужденными состояниями.

В диссертационной работе Шеховцова Н.А. исследован внутримолекулярный перенос протона в производных 2-(2'-гидроксифенил)бензимидазола и 2-(2'-гидроксифенил)бензоксазола, в которых азольный фрагмент играет роль акцептора протона, а 2-гидроксифенильная группа – роль донора протона. Основная часть диссертационной работы сосредоточена на квантово-химическом исследовании фотофизических свойств редких представителей координационных соединений, способных демонстрировать ESIPT: установление механизмов фотопереноса протона, поглощения и фотолюминесценции ESIPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1H-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в реализации методов квантовой химии для описания фотолюминесцентных свойств ESIPT-активных соединений в твёрдом состоянии, в которых имидазольный фрагмент выступает в качестве донора протона.

Теоретическая и практическая значимость диссертационного исследования Шеховцова Н.А. заключается в том, что изученные люминесцирующие системы с двойной или множественной люминесценцией перспективны для создания устройств, проявляющих белое свечение, а также для создания флуоресцентных зондов, излучающих в ближней и дальней инфракрасной области. Данные о механизмах возбуждения и эмиссии ESIPT-активных комплексов цинка(II) с лигандами на основе 1-гидрокси-1H-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, связанных с заселением и релаксацией их возбуждённых состояний, вносят значительный вклад в междисциплинарные исследования мирового уровня на стыке координационной, органической, физической, теоретической химии и материаловедения при создании новых многофункциональных органических люминесцентных твердых веществ.

Диссертация состоит из введения, основной части, включающей в себя три главы, заключение, список литературы из 134 источников. Объём диссертационной работы составляет 160 страниц. Работа иллюстрирована 115 рисунками и 7 таблицами.

Во **введении** обоснована актуальность работы, раскрыта степень разработанности выбранной темы исследования, сформулирована цель и задачи диссертационной работы. Изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения.

В **первой главе** приведен литературный обзор о свойствах соединений, способных проявлять фотоперенос протона. Приведены наиболее распространенные на данный момент ESIPT-активные органические остовы.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методам и методологии квантово-химических расчетов.

В **третьей главе** Шеховцов Н.А. привел подробное описание результатов квантово-химического исследования фотофизических и фотохимических свойств соединений на основе 1-гидрокси-1H-имидазола, 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пиримидина и 4-(1H-пиразол-1-ил)-2-(2-гидроксифенил)пиримидина. Проведена теоретическая интерпретация спектров поглощения и флуоресценции для оптимизированных структур, рассчитаны карты молекулярных электростатических потенциалов. Для понимания путей превращения энергии электронного возбуждения в исследуемых соединениях Шеховцов Н.А. провел детальный квантово-химический анализ механизмов поглощения и люминесценции в изученных комплексах, что позволило выделить электронные состояния, участвующие в люминесценции. Установлены термодинамические характеристики для стабилизации таутомерных форм и оптимального фотопереноса протона в координационных соединениях с цинком.

В **заключении** сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

Диссертация Шеховцова Никиты Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решена научная проблема установления механизмов поглощения и люминесценции ряда ESIPT-активных соединений на основе 1-гидрокси-1H-имидазола и (2-гидроксифенил)пиримидина, а также ESIPT-активных комплексов цинка(II) с этими соединениями.

Особое значение имеют следующие **новые результаты**, полученные в диссертации. Установлено, что в твёрдом состоянии все ESIPT-активные лиганды – производные 1-гидрокси-1H-имидазола HLp/q/b флуоресцируют из состояния S_2 с нарушением одного из фундаментальных правил фотофизики – правила Каши, о чём свидетельствуют следующие факты: i) рассчитанная длина волны флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ завышена по сравнению с экспериментальным положением полосы эмиссии, в то время как рассчитанная длина волны флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ хорошо сходится с экспериментом; ii) сила осциллятора перехода $S_2 \rightarrow S_0$ в несколько раз превышает таковую для перехода $S_1 \rightarrow S_0$; iii) большой энергетический зазор $S_2 - S_1$ препятствует эффективной внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, в соответствии с законом энергетических зазоров. Вышеуказанные соединения не флуоресцируют из состояния S_1 по причине безызлучательной деактивации в основное состояние через энергетически достижимое коническое пересечение S_0/S_1 . На основании расчётов для HLp/q/b показано, что значительное отличие спектра возбуждения от спектра диффузного отражения любого ESIPT-люминофора возможно только в том случае, когда этот люминофор проявляет эмиссию против правила Каши из состояния S_2 . В отличие от свободных лигандов, в твёрдом состоянии ESIPT-активные комплексы $[Zn(HLp/q/b)X_2]$ ($X = Cl, Br, I$) 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 $S_2 \rightarrow S_1$ при переходе от лигандов к комплексам. Несмотря на смену люминесцирующего состояния, эмиссия комплексов по своей природе остаётся внутримолекулярной.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Не понятно как автор диссертационной работы проводил выбор оптимизированной геометрии изученных комплексов? По каким параметрам было проведено сравнение с экспериментом таких структур?
2. В главе 1 не уделено внимание современным экспериментальным методам для изучения ESIPT. Хотя это позволило бы лучше соотнести полученную квантово-химическую интерпретацию с экспериментальными данными других авторов.
3. По тексту автор использует много сокращений, что мешает и затрудняет чтение работы.
4. В тексте диссертации встречаются неточности и различное написание терминов «квантовохимическое», «квантово-механическое» и т.д. Термин «анти-Кашевская» флуоресценция не

следовало бы применять, а использовать общепринятый термин: излучение против правила Каша.

5. В Таблицах 3.1, 3.3, 3.4 и др. не указаны единицы измерения приведенных спектральных характеристик.
6. В обсуждении результатов приведены значения квантовых выходов люминесценции, но, к сожалению, не приведены формулы для их расчета.
7. В Таблицах 3.5 и 3.6 не приведен доверительный интервал спектральных характеристик, например, для силы осциллятора электронного перехода не следует указывать так много цифр после запятой. Не представлена возможность понять и оценить, насколько силу осциллятора электронного перехода можно соотнести с интенсивностью экспериментальных полос, так как автор не приводит сравнения с молекулярным коэффициентом экстинкции.

В целом, указанные замечания не снижают значимости полученных автором диссертации результатов и представленную к защите диссертационную работу можно оценить как выполненное на высоком уровне исследование, направленное на решение актуальной научно-практической задачи, связанной с разработкой молекулярных комплексов с настраиваемым цветом люминесценции, а также интенсивным излучением сразу

с нескольких уровней. Проведенные квантово-химические исследования способны расширить понимание обсуждаемого явления, описать и предсказать свойства потенциально применимых в промышленности объектов. Основные научные результаты работы в достаточной степени представлены в рецензируемых научных изданиях, прошли апробацию в форме докладов и обсуждений на российских и международных конференциях и семинарах.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней. Диссертация Шеховцова Никиты Александровича является законченным научным трудом. Результаты диссертационной работы Н.А. Шеховцова могут быть использованы при проведении научных исследований в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, ТГУ, Институте электрофизике УрО РАН.

Приведенное исследование соответствует формуле специальности 1.4.4. Физическая химия и направлениям исследования по пунктам: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре,

