

## ОТЗЫВ

официального оппонента Смирнова Вячеслава Александровича на диссертационную работу Химича Михаила Николаевича на тему «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминокенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 - химия высоких энергий.

**Актуальность исследования.** Диссертация Химича М.Н. посвящена исследованию одного из важнейших фотохимических процессов – внутримолекулярному фотопереносу протона. Актуальность данного исследования обусловлена, во-первых, тем, что изучение механизма ФПП является одной из фундаментальных проблем фотохимии. Во-вторых, реакции ФПП известны лишь для отдельных классов молекул, а существование других классов молекул и развитие новых методов и приборного парка позволит изучить этот процесс более глубоко. В-третьих, процесс ФПП может быть использован в научно-технических разработках и при исследовании биологических процессов. Таким образом, актуальность этой работы, ее важность и фундаментальность не вызывает сомнения.

**Научная новизна исследования** состоит в том, что автором экспериментальными методами и квантово-химическими расчетами изучены реакции ФПП в новых классах молекул, установлена полная схема реакций при различных условиях. Отметим, что как экспериментальные методы исследования (фемто-секундная динамика), так и квантово-химические расчеты с использованием современных приближений свидетельствуют о новизне и надежности полученных результатов.

**Практическая значимость** исследования обусловлена тем, что результаты исследования динамики и механизма ВФПП в исследованных соединениях могут быть использованы при создании люминофоров, в том числе для защиты при производстве и обращении полиграфических изделий, активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых стабилизаторов, сенсоров ионов, для хранения информации и оптических переключателей, а также при изучении реакций ВФПП в биологических системах.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов.** Работа выполнена на высоком современном методическом уровне. В работе использовался широкий набор оптических методов: спектрофотометрия, флуориметрия, фемтосекундные лазерные методы возбуждения и спектроскопии, а также современные

методы квантово-химических расчетов. Высокий уровень экспериментальных исследований и детальное сравнение их с теоретическими расчетами позволяют сделать вывод о достоверности полученных автором результатов. Научные положения, выводы и практические рекомендации адекватны материалам исследования, согласуются с его целью и задачами, их обоснованность и достоверность не вызывает сомнений.

**Основное содержание диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Материал работы изложен на 188 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка, 22 таблицы. Список литературы включает 236 наименований.

Во **введении** дается общая характеристика проблемы, обосновывается ее актуальность, формулируется цель исследования.

**Глава 1** посвящена обзору литературы. В ней содержатся сведения о реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона в соединениях, известных из литературных данных. К таким соединениям относятся: органические кислоты с водородной связью  $O-H \cdots O=C$  и  $OH \cdots N<$ ; органические NH-кислоты со связью  $N-H \cdots N<$  и  $N-H \cdots O=C$ ; молекулы с водородной связью  $O-H \cdots \pi$ -система. В каждом отдельном случае изучение фотопереноса водорода осложняют побочные явления и реакции, например, структурная изомеризация, наличие таутомерных форм. В обзоре рассмотрены практически все известные соединения и особенности фотопереноса протона в них.

В **главе 2** излагаются собственные экспериментальные результаты по изучению внутримолекулярного фотопереноса протона в замещенных 2-аминофенилбензоксазинах. Выбор этого класса соединений дает возможность менять кислотность донора протона путем подбора заместителей на аминогруппе. Это позволяло подробно исследовать механизм переноса протона, процессы дезактивации возбуждения, наличие таутомерных форм, процессы цис-транс и конформационной изомеризации. Квантово-химические расчеты, сопоставленные с фемтосекундной спектроскопией, позволили оценить энергетические барьеры, энергии активации внутримолекулярного фотопереноса протона, константы скорости переходов.

**Глава 3** посвящена изучению внутримолекулярного фотопереноса протона в производных антрилового альдегида и антраниловой кислоты. Исследованы спектральные характеристики в зависимости от растворителей, переходные спектры поглощения при фемтосекундном возбуждении. Сравнение экспериментальных результатов с квантово-химическими расчетами позволили детально описать механизмы процессов, константы скоростей некоторых из них и наличие различных форм этих соединений в разных



состояниях. Особенность фотопроцессов в этих соединениях наблюдалась в их анионной форме, которая образуется в щелочной среде.

**Глава 4** посвящена рассмотрению класса соединений 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов. Фотоперенос протона рассмотрен как в нейтральных молекулах, так и в их катионных (протонированных) формах. При детальном исследовании всех процессов отмечено, что в катионных формах существенно увеличивается потенциальный барьер переноса протона.

В **главе 5** приведена методика эксперимента: синтез некоторых соединений, стационарная спектроскопия, время-разрешенная спектроскопия.

В **главе 6** подробно описана методика квантово-химических расчетов, используемые программы, применение методов многоконфигурационного самосогласованного поля и метода, включающего многоконфигурационную квазивырожденную теорию возмущений.

Выводы содержат 6 положений, формулируемых на основе полученных результатов.

Диссертация написана четким и ясным научным языком, с использованием правильной и современной терминологии. Малое количество сокращений и грамотное изложение делает научный труд доступным для чтения и понимания материала.

**Публикации, автореферат.** Основное содержание диссертации изложено в 9 научных статьях, в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, которые полностью отражают ее научное положение. Результаты работы доложены на 4 научных конференциях. Автореферат как по структуре, так и по логике изложения полученных результатов соответствует содержанию диссертации.

**Замечания:**

1. Стр.7. «Водородная связь в таких комплексах является сильной водородной связью». Следовало бы сразу дать энергетическое разделение водородной связи на сильную и слабую, т.к. это одно из основных положений при водородной связи.

2. Стр. 56. После окончания литературного обзора следовало бы сделать резюме: что уже изучено и что еще не изучено, т.е. выделить моменты, которые следовало бы изучить в диссертационной работе.

3. Стр.57. Глава 2 начинается со слов: «Выбор соединений обусловлен актуальностью анализа зависимости эффективности и динамики ВФПП от кислотности донора протона – замещенной аминогруппы».

Эта глава является началом собственных экспериментальных исследований и ее следовало бы начать с концептуальных положений, например: Выбор соединений обусловлен

установлением кинетических закономерностей и механизма ВФПП во флуорофорах ранее не исследованных классов.

В целом, однако, сделанные замечания не носят принципиального характера и не изменяют общего положительного впечатления от работы.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.** Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой для установления механизма внутримолекулярного фотопереноса протона использованы современные экспериментальные и теоретические исследования и на этой основе получены новые фундаментальные и значимые научные результаты, соответствующие специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий. Совокупность этих результатов можно квалифицировать как решение важной задачи, имеющей существенное значение для развития направления химии высоких энергий: спектроскопии и фотохимии.

**Заключение.** Диссертация Химича М.Н. «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксаинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты» является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение важной и актуальной задачи – установлению механизма внутримолекулярного фотопереноса протона в определенных классах молекул. По научной и практической значимости результатов, а также по своему объему диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пп. 9-13 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации Химич Михаил Николаевич заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Официальный оппонент

В.А. Смирнов

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московской обл., просп. Н.Н. Семенова 1. Тел. (49652) 21025, эл. почта [vas@icp.ac.ru](mailto:vas@icp.ac.ru)

«15» сентября 2015 г.

Подпись В.А. Смирнова удостоверено

Ученый секретарь ИПХФ РАН

Доктор физико-математических наук



Б.Л. Психа