

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7А, кор. 1

Тел. 936 77 53

Факс: 936 12 55

В диссертационный совет
Д.501.001.90 при МГУ
имени М.В. Ломоносова

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Фрейдзон Александры Яковлевны

на диссертацию Химича Михаила Николаевича «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминофенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий

Внутримолекулярный фотоперенос протона играет важную роль в химических и биологических процессах. Системы с фотопереносом протона используются в качестве активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых фотостабилизаторов, хемосенсоров, для хранения информации и оптических переключателей, в качестве флуоресцентных зондов для измерения трансмембранного потенциала в клеточных мембранах и т.п.

Системы с сильной внутримолекулярной водородной связью, где донором протона является оксигруппа (ОН-кислоты), достаточно полно изучены. Однако динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H\cdots N\leq$ и $>N-H\cdots O=C<$ (NH-кислоты) изучена недостаточно, а имеющаяся разрозненная информация не позволяет сделать обобщающих выводов о характере фотопереноса протона в них. В этой связи актуальным является исследование динамики внутримолекулярного фотопереноса протона в таких системах.

Диссертация Химича Михаила Николаевича посвящена исследованию динамики внутримолекулярного фотопереноса протона в ранее не исследованных классах флуорофоров – аминофенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты. В работе устанавливаются кинетические закономерности и механизм фотопереноса протона в зависимости от кислотности/основности протонодонорных и протоноакцепторных групп, предлагается количественное описание динамики фотопереноса протона и сопутствующих релаксационных процессов в возбужденных молекулах этих соединений.

Автором найдены условия протекания внутримолекулярного фотопереноса протона в исследованных соединениях и их протонированных и депротонированных формах, определены спектрально-люминесцентные свойства образующихся в результате фотопереноса протона таутомеров. Оценены эффективность, кинетические и энергетические характеристики внутримолекулярного фотопереноса протона и зависимость динамики и эффективности данного процесса от особенностей строения молекул флуорофоров. Изучено влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на динамику и эффективность внутримолекулярного фотопереноса протона. Определена взаимосвязь внутримолекулярного фотопереноса протона и релаксационных процессов в возбужденной молекуле. Установлен механизм релаксации возбужденной молекулы таутомера и пути его дезактивации в основное состояние.

Работа является экспериментально-теоретической. Автор использовал методы стационарной абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, времязрешенной пико- и наносекундной флуоресцентной спектроскопии и времязрешенной фемтосекундной абсорбционной спектроскопии. В квантово-химических расчетах использованы как современные методы, основанные на волновых функциях, так и методы функционала плотности.

Диссертация М.Н. Химича состоит из Введения, 6 глав, раздела «Основные результаты и выводы», а также Списка цитированной литературы (всего 236 наименований). Работа содержит 74 рисунка и 22 таблицы.

Во **Введении** обоснована актуальность изучения процесса внутримолекулярного фотопереноса протона и сформулирована цель работы.

В **Литературном обзоре** рассмотрен внутримолекулярный фотоперенос протона в органических соединениях различных классов. Особое внимание уделено исследованиям динамики, эффективности и механизма внутримолекулярного фотопереноса протона и факторам, которые на них влияют. Обсуждены процессы в возбужденном состоянии, сопутствующие внутримолекулярному фотопереносу протона и конкурирующие с ним.

В **Главах 2–4** изложены результаты исследования внутримолекулярного фотопереноса протона в 2-аминофенилбензоксазинонах (Глава 2), производных антрапилового альдегида и антрапиловой кислоты (Глава 3) и 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах (Глава 4).

Главы 5 и 6 представляют собой, соответственно, описание методик экспериментальной и расчетной частей работы.

Основные результаты и выводы изложены в соответствующем разделе.

К наиболее существенным результатам проведенных исследований можно отнести следующие:

1. Исследованы закономерности протекания внутримолекулярного фотопереноса протона в системах с внутримолекулярной водородной связью $>N-H \cdots N \leq$ и $>N-H \cdots O=C<$ на примере трех ранее не изученных классов соединений: N-замещенных аминофенилбензоксазинов, N-замещенных производных антралиловой кислоты и антралилового альдегида и аминобензазолилхинолинов.
2. Обнаружено протекание внутримолекулярного фотопереноса протона в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, N-замещенных производных 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты и их анионных формах, 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-хинолинах и их протонированных катионах; определены спектрально-люминесцентные свойства образующегося возбужденного изомера.
3. В N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах показано уменьшение эффективности внутримолекулярного фотопереноса протона из-за существования транс-изомера, в котором отсутствует водородная связь между донором и акцептором протона. Показано уменьшение эффективности внутримолекулярного фотопереноса протона вследствие ассоциации N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онов, а также уменьшение скорости и эффективности внутримолекулярного фотопереноса протона в о-тозилантралиловой и о-ацетилантралиловой кислотах вследствие их димеризации.
4. Методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии изучена динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензойной кислоты, 2-аминобензальдегида и 2-амино-3-(2'-бензоксазолил)-хинолине и определено характеристическое время внутримолекулярного фотопереноса протона и сопутствующих релаксационных процессов, получены спектры $S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_n$ поглощения изученных соединений. Обнаружено, что эффективность и скорость внутримолекулярного фотопереноса протона увеличивается с ростом электроноакцепторной способности заместителя в доноре протона в N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и 2-аминобензойной кислоты и уменьшается с возрастанием электроноакцепторной способности гетероатома в бензазолиловом цикле, который является акцептором протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах.
5. Квантово-химическими методами показано наличие барьера на поверхности потенциальной энергии внутримолекулярного фотопереноса протона в производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, в 2-амино-3-(2'-бензгетероазолил)-

хинолинах и в их протонированных катионах. Показано влияние кислотности донора и основности акцептора протона на высоту барьера и энергию внутримолекулярного фотопереноса протона. Установлено, что внутримолекулярный фотоперенос протона в N-тозил производных антралиловой кислоты и антралилового альдегида протекает безбарьерно.

6. Установлено, что для изомера, образующегося в результате внутримолекулярного фотопереноса протона в производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензальдегида и 2-аминобензойной кислоты, характерно взаимное скручивание фрагментов молекулы. Показано, что для него характерна эффективная безызлучательная дезактивации по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии, обусловленная близостью энергий S1, T1 и S0 состояний.

Формулировка результатов и выводов **соответствует** изложенному в диссертации фактическому материалу, который **достаточно полно** отражен в публикациях автора. Автореферат **соответствует** по содержанию самой диссертации.

Актуальность исследования, выполненного М.Н. Химичем, обусловлена важной ролью процессов внутримолекулярного фотопереноса протона в фотохимии и фотобиологии.

Результаты исследования могут быть использованы при создании люминофоров, активных сред фотохимических лазеров, ультрафиолетовых стабилизаторов, хемосенсоров, для хранения информации и оптических переключателей, при изучении реакций фотопереноса протона в биологических системах, а также в учебных курсах по химии высоких энергий и химической кинетики. Это обеспечивает **практическую и теоретическую значимость** данной диссертации. Результаты, изложенные в работе, получены автором впервые, что определяет ее **научную новизну**.

Достоверность результатов обеспечивается высоким экспериментальным и теоретическим уровнем работы и подтверждается качеством публикаций автора (9 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 4 тезисов докладов).

Материал изложен достаточно подробно, хорошим ясным языком, практически без опечаток, иллюстрации наглядны, таблицы информативны. В целом работа является редким сочетанием высококачественных экспериментов и продвинутых расчетов, что говорит о высокой квалификации автора.

Недостатки работы мне представляются скорее относящимися к оформлению.

1. Глава 2 содержит большой объем информации, но никак не структурирована, что затрудняет восприятие материала.
2. Не на всех рисунках, представляющих данные квантовохимических расчетов, подписано, каким методом они получены (например, рис. 2.6, 2.11, 3.2, 3.5 и т.д.).

Хотя расчетные методики в каждом случае описаны в методической части, краткое указание метода в подписи к рисунку было бы не лишним, тем более что на некоторых рисунках такие указания присутствуют.

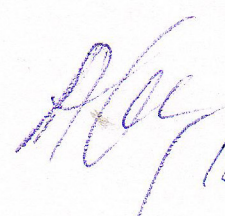
3. Некоторые рисунки оказались не подписанными (энергетическая диаграмма на с. 29, схемы реакций в литобзоре, рис. вверху с. 100, схемы на с. 113 и 117, и т.п.).
4. Не указано, каким образом в квантовохимическом расчете идентифицировали колебания, промотирующие внутримолекулярный фотоперенос протона.

Указанные замечания не затрагивают существа работы и не влияют на высокую оценку представленной диссертационной работы.

На основании вышеизложенного, с учетом актуальности, научной новизны, практической ценности результатов, не вызывающих сомнений в их достоверности, объема выполненных соискателем экспериментов и квантово-химических расчетов, диссертационная работа Химича М.Н., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует требованиям постановления Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней».

Автор диссертации, Химич Михаил Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий

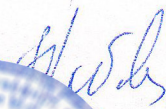
Официальный оппонент
К.х.н., н. сотр. лаборатории квантовой химии
и молекулярного моделирования Центра
фотохимии Российской академии наук
119421, г. Москва, ул. Новаторов 7а, корп. 1.
freidzon.sanya@gmail.com

 А. Я. Фрейдзон
15.09.2015

Подпись Фрейдзон А.Я. удостоверяю

Ученый секретарь Центра фотохимии Российской академии наук




Ловская Н.А.