

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической  
физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук  
(ИБХФ РАН)  
ОГРН 1037739274308  
119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4  
16.09.15г. № 1213-6524/492

В диссертационный совет  
Д.501.001.90 по химическим наукам  
при МГУ имени М.В. Ломоносова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля» Российской академии наук направляет отзыв ведущей организации на диссертационную работу Химича Михаила Николаевича «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антраниловой кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 - химия высоких энергий.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара Института биохимической физики, протокол №25 от 8 сентября 2015 года.

Приложение: отзыв на 5 стр. – 2 экз.

Ученый секретарь  
ИБХФ РАН  
к.х.н.

Собственноручно  
сотрудника Долгая М.М.  
удостоверяю



Долгая М.М.

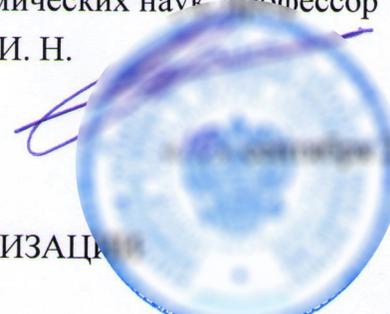
«Утверждаю»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Институт биохимической физики им. Н.М.  
Эмануэля РАН

доктор химических наук, профессор

Курочкин И. Н.



2015 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Химича Михаила Николаевича «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 -химия высоких энергий.

Диссертационная работа Химича М.Н посвящена изучению динамики внутримолекулярного фотопереноса протона в системах с внутримолекулярной водородной связью  $>N-H \cdots N$  и  $>N-H \cdots O=C$  (NH-кислоты). Особое внимание в диссертации уделено определению энергетических характеристик процесса в возбужденном состоянии и установлению факторов, влияющих на динамику и эффективность ВФПП, таких как ротамерия, ассоциация и димеризация молекул в основном электронном состоянии, установлению взаимосвязи ВФПП и релаксационных процессов в возбужденном состоянии. Данная работа представляет собой первую попытку установления кинетических закономерностей и механизма ВФПП во флуорофорах, ранее не исследованных классов (аминифенилбензоксазинонов, бензазолиламинохинолинов и производных антралиловой кислоты) с различной кислотностью и основностью протонодонорных и протоноакцепторных групп, и количественного описания динамики ВФПП и сопутствующих релаксационных процессов в возбужденных молекулах этих соединений. Актуальность работы не вызывает сомнения. Полученные в работе экспериментальные и теоретические данные расширяют фундаментальные знания о механизме и эффективности фотопереноса протона в системах со слабой водородной связью и имеют важное значение для развития способов управления фотохимическими процессами.

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

Во **введении** дается общая характеристика проблемы, обосновывается ее актуальность, формулируются цели и задачи исследования.

**Глава 1** посвящена обзору литературы. В ней содержатся сведения о реакциях внутримолекулярного фотопереноса протона в органических соединениях различных классов. 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. Рассматриваются как особенности протекания реакций фотопереноса протона, так и сопутствующие процессы.

В **главе 2** изложены экспериментальные результаты по изучению внутримолекулярного фотопереноса протона в замещенных 2-аминофенилбензоксазинах. Исследованы спектральные характеристики и их зависимость от растворителя и температуры. Данные фемтосекундной спектроскопии и квантово-химические расчеты позволили определить константы скорости фотопереноса протона и сопутствующих релаксационных процессов, оценить энергетические барьеры и энергии активации внутримолекулярного фотопереноса протона.

**Глава 3** посвящена изучению внутримолекулярного фотопереноса протона в производных антралиловой кислоты и антрилового альдегида. Исследованы их спектрально-люминесцентные характеристики, их зависимость от растворителей и температуры. Методом фемтосекундной абсорбционной спектроскопии определены дифференциальные время-разрешенные спектры вынужденного поглощения. Проведены квантово-химические расчеты профилей реакции фотопереноса протона и анализ возможных конформаций молекулы в основном и возбужденном состоянии. Это позволило дать детальное описание механизма процессов, определить их константы скорости.

**Глава 4** посвящена изучению фотопереноса протона в 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинах и их протонированных формах. С помощью квантово-химических расчетов показана возможность протекания процесса фотопереноса протона в нейтральных молекулах. Данные фемтосекундной абсорбционной спектроскопии наряду с квантово-химическими расчетами показали, что в катионных формах существенно увеличивается потенциальный барьер переноса протона.

В **главе 5** приведена методика эксперимента: описаны использованные в исследовании приборы и установки. Указаны источники получения исследованных соединений, описаны методы их протонирования и депротонирования, а также методы очистки использованных растворителей.

В **главе 6** описаны методы квантово-химических расчетов, используемое программное обеспечение.

Выводы содержат 6 положений, формулируемых на основе полученных результатов.

Полученные в работе результаты характеризуются **научной новизной**, связанной с обнаружением реакций фотопереноса протона в N-замещенных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-онах, N-замещенных производных антралиловой кислоты и антралилового альдегида и их анионах, 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолинов и их катионах. Определены константы скорости этого процесса и сопутствующих релаксационных процессов в указанных соединениях. Показана зависимость эффективности и константы скорости фотопереноса протона от электроноакцепторной способности заместителя. С использованием современных квантово-химических методов расчетов показано существование барьера на поверхности потенциальной энергии внутримолекулярного фотопереноса протона N-замещенных производных 2-(2-аминофенил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она и катионах 2-амино-3-(2'-бензазолил)-хинолина. Показано влияние изомерии, димеризации и ассоциации молекул в основном состоянии на эффективность процесса фотопереноса протона. Полученные данные о зависимости эффективности и механизма фотопереноса протона от различных факторов строения люминофоров имеют фундаментальное значение для развития принципов управления фотохимическими процессами, а также представляют самостоятельный интерес для ряда областей, в частности, могут быть использованы при изучении реакций фотопереноса протона в биологических системах, при создании люминофоров, в том числе для защиты при производстве и обращении полиграфических изделий, в качестве активных сред фотохимических лазеров и других областях.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием широкого арсенала современных спектроскопических методов исследований, поддержанных квантово-химическими расчетами и согласующимися с данными, имеющимися в литературе.

В целом, диссертация оформлена качественно, написана грамотным языком с общепринятыми физическими и химическими терминами. Результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах (входящих в список ВАК) и докладывались на представительных научных конференциях. Публикации полностью отражают материал диссертации, а автореферат полностью соответствует ее

содержанию. В тексте диссертации обнаружены только несколько незначительных опечаток. Можно указать следующие замечания по оформлению и тексту диссертации:

1. В литературном обзоре подразделы организованы исходя из природы атомов, между которыми образована водородная связь и происходит фотоперенос протона. Нам было бы проще анализировать материал, если он был бы систематизирован исходя из анализа эффектов, оказывающих влияние на эффективность фотопереноса протона: ротамерия, преодоление потенциального барьера, обратимость фотопереноса.

2. Значительная часть работы посвящена квантово-химическим расчетам, однако в большинстве случаев они проведены без учета влияния среды, хотя весь экспериментальный материал получен в растворителях различной полярности с разной сольватирующей способностью.

3. В параграфе 4.1 рассматривается внутримолекулярный фотоперенос протона в производных 2-амино-3-(2'-бензазоллил)-хинолинов, однако прямых экспериментальных данных, указывающих на протекание этого процесса нет.

4. В хорошо оформленной в целом работе имеются отдельные неточности, например, несоответствие подписей к рисункам 4.23, 4.24 (кинетика флуоресценции и результат обратной свертки).

Отмеченные замечания не снижают высокой оценки диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных и теоретических методов, тщательном и квалифицированном обсуждении результатов. Сформулированные выводы надежны и достоверны. Результаты оригинальны и важны для развития фундаментальных принципов управления фотохимическими процессами. Полученные в диссертации научные результаты могут быть использованы специалистами в области фотохимии, химической кинетики и органической химии, в таких учреждениях как Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и других.

**Заключение.** Диссертационная работа Химича М.Н. «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты» выполнена на высоком научном уровне, соответствует паспорту специальности 02.00.09 - химия

высоких энергий и отвечает критериям кандидатских диссертаций. Учитывая актуальность, научную новизну, теоретическую и практическую значимость представленной работы, достоверность полученных результатов и обоснованность основных выводов, считаем, что диссертация представляет законченную научно-квалификационную работу и соответствует П. 9 «Положению о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 г. № 842), а ее автор - Химич Михаил Николаевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 -химия высоких энергий.

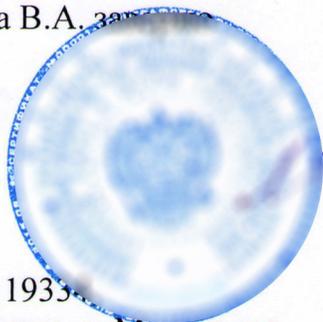
Отзыв ведущей организации, подготовленный д.х.н., профессором Кузьминым В.А., обсужден и утвержден на заседании Семинара (протокол № 25 от 08.09.2015 г.).

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий лаборатории процессов  
фотосенсибилизации ИБХФ РАН

  
Кузьмин Владимир  
Александрович

Подпись Кузьмина В.А. за

Ученый секретарь  
ИБХФ РАН  
к.х.н.



  
Долгая М.М.

Почтовый адрес: 119334  
Российская Федерация, г. Москва, ул.  
Косыгина, д. 4  
Тел. +7(499)135-7894  
E-mail: [ibcp@sky.chph.ras.ru](mailto:ibcp@sky.chph.ras.ru)