

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Химича Михаила Николаевича на тему: «Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминифенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий

Диссертационная работа Химича Михаила Николаевича посвящена изучению динамики внутримолекулярного фотопереноса протона (ВФПП) для ряда N-H кислот с целью установления влияния разного рода факторов (строения соединений, температуры, вязкости, протонности среды и т.п.) на данную динамику. Со стороны фундаментальной науки актуальность исследования связана с необходимостью обобщения данных о механизме ВФПП для соединений с внутримолекулярной >N-H ... O=C< и >N-H ... N< связями. Интерес с прикладной точки зрения определяется использованием систем с ВФПП в качестве активных средств фотохимических лазеров, фотостабилизаторов, сенсоров на ионы металлов и т.п. В связи с этим актуальность и практическая значимость представленной работы не вызывают сомнений.

Целью работы являлось изучение кинетических закономерностей и механизмов ВФПП для трех малоизученных классов соединений (аминифенилбензоксазинов, бензазолиламинохинолинах и производных антралиловой кислоты) с внутримолекулярной водородной связью. Для достижения указанной цели был проделан значительный объем экспериментальной работы и теоретических расчетов, в результате которой были определены характерные времена ВФПП и их зависимость от электроноакцепторной способности заместителя, спектры поглощения из S_1 и T_1 состояний, квантовые выходы флуоресценции таутомерных форм, рассчитаны энергетические барьеры для реакции ВФПП и показано влияние изомерии, димеризации и ассоциации изученных молекул на эффективность ВФПП. Достоинством работы является комплексный подход и умелое комбинирование различных взаимодополняющих экспериментальных методов исследования (фемтосекундная кинетическая спектроскопия, стационарная и времяразрешенная флуоресценция) и современных квантово-химических расчетов, что позволило автору получить значительный объем интересных экспериментальных данных, которые могут быть использованы при разработке фотостабилизаторов, сенсоров на ионы металлов и активных лазерных сред. Интерпретация полученных экспериментальных результатов проведена на высоком научном уровне. В связи с этим достоверность представленных на защиту результатов не вызывает сомнений.

По тексту автореферата имеются некоторые замечания, в основном технического характера:

1. В табл. 1 на странице 8 не понятно идет ли речь об интегральном квантовом выходе флуоресценции или флуоресценции одной из таутомерных форм.
2. На стр. 10-11 обсуждается сложная кинетика релаксации энергии возбуждения для соединений АРВ2,4,5. Однако далее по тексту, для соединений АРВ3,6,7,8 указывается, что "кинетика изменения поглощения моноэкспоненциальна". По-видимому, здесь речь идет только о процессе релаксации возбужденного состояния таутомера, но из текста автореферата это неясно.
3. Для описания кинетических данных в пикосекундном диапазоне времен, автор использует процедуру глобальной обработки данных. Однако, ни на рисунке 5, ни на рисунке 10 нет собственно расчетных кривых, демонстрирующих согласие моделирования и эксперимента. Более того, на рисунке 5, по-видимому, представлены не экспериментальные данные, а результаты моделирования, что не отмечено в подписи к рисунку.
4. Автор на основании квантово-химических расчетов предполагает в качестве механизма релаксации энергии возбуждения образование скрученной конформации изучаемых

соединений, что приводит к сближению энергетических уровней S_1 , T_1 и S_0 состояний и эффективной дезактивации по механизмам внутренней и интеркомбинационной конверсии (стр. 10 и 13). Об этом свидетельствует и наблюдение долгоживущего триплетного состояния для о-тозиламинобензальдегида. В качестве пожелания, хотелось бы, чтобы автор подтвердил важность процесса интеркомбинационной конверсии путем определения квантовых выходов триплетных состояний изучаемых соединений.

Высказанные замечания несколько не снижают ценность интересной и актуальной работы, результаты которой отражены в девяти публикациях в ведущих российских и международных научных изданиях, а также апробированы на ряде российских и международных научных конференций. Содержание автореферата полностью соответствует приведенному списку публикаций. Диссертационная работа Химича Михаила Николаевича полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор, несомненно, заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – Химия высоких энергий.

Заведующий лабораторией фотохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук,

профессор

Плюснин Виктор Федорович

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск., ул. Институтская, д. 3.
Телефон: 8(383)333-23-85
E-mail: plyusnin@kinetics.nsc.ru

Старший научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук,

кандидат химических наук

Поздняков Иван Павлович

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск., ул. Институтская, д. 3.
Телефон: 8(383)333-23-85
E-mail: pozdnyak@kinetics.nsc.ru

Подпись В.Ф. Плюснина и И.П. Позднякова заверяю.

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук,
д.ф.-м.н.

Н.А. Какуткина

09.09.2015г

