

## ОТЗЫВ

На автореферат диссертации 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

Внутримолекулярный фотоперенос протона (ВФПП) при возбуждении соединений с протонодонорной (О-Н или О-Н) и протоноакцепторной (С-О или  $N \leq$ ) играет важную роль в химии и биологии. В частности, перенос протона в возбужденном нуклеотидном основании Гуанин\* от С-О к  $N \leq$  ведёт к образованию пары с водородной связью Гуанин\*-Тимин вместо пары Гуанин – Цитозин, то есть вызывает мутацию. Системы с ВФПП используются в качестве активных сред фотохимических лазеров, УФ-стабилизаторов, сенсоров ионов металлов и во многих других процессах.

Особый интерес представляет ВФПП при возбуждении соединений с внутримолекулярной водородной связью. Для соединений с сильной внутримолекулярной связью, где донором протона является оксигруппа (ОН кислоты), процесс фотопереноса протона достаточно полно изучен, в то время как сведения о динамике ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью  $>N-H \quad N \leq$  и  $>N-H \quad O=C<$  (NH кислоты) разрознены и не позволяют сделать однозначных выводов о характере ВФПП в них.

В этой связи исследование кинетических закономерностей и механизма ВФПП в флуорофорах, ранее не исследованных классов аминифенилбензоксазинонов, бензазолиламинохинолинов и производных антралиловой кислоты с внутримолекулярной водородной связью  $>N-H \quad N \leq$  и  $>N-H \quad O=C<$ , проведённое в диссертации Химича М.Н. представляется весьма актуальным и интересным.

Ряд полученных диссертантом результатов являются новыми. Так впервые исследованы закономерности протекания ВФПП в системах с внутримолекулярной водородной связью  $>N-H \quad N \leq$  и  $>N-H \quad \dots \quad O=C<$  на примере трёх ранее не изученных классов соединений. В N-замещённых 2-(2-аминофунил) 4Н-3,1-бензоксазин-4-она и двух других соединений, обнаружено протекание ВФПП и определены люминесцентные свойства образующихся возбуждённых изомеров; в 2-(2-аминофунил) 4Н-3,1-бензоксазин-4-оне показано уменьшение эффективности ВФПП из-за существования транс-изомера. Методом абсорбционной фемтосекундной спектроскопии исследована динамика ВФПП в 2-(2-аминофунил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-оне, в 2-аминобензойной кислоте, 2-аминобензалдегиде, найдено характеристическое время ВФПП и релаксационных процессов, определены спектры поглощения синглет- синглетных и триплет-триплетных переходов. С помощью квантовых расчетов методами TDDFT, x-MCQDPT2 показано наличие барьера на поверхности 2-(2-аминофунил) 4Н-3,1-бензоксазин-4-она, показано влияние кислотности донора и акцептора на энергию барьера. Установлено, что в производных в 2-(2-аминофунил)-4Н-3,1-бензоксазин-4-она, 2-аминобензойной кислоте и 2-аминобензалдегиде характерно взаимное скручивание фрагментов молекул.

Полученные результаты в диссертации Химича М.Н. имеют практическую значимость, так как могут быть использованы при создании люминофоров, активных сред лазеров, УФ-стабилизаторов, сенсоров ионов, для хранения информации и при изучении ВФПП в биологических системах.

Необходимо также отметить, что совместное исследование ВФПП теоретическими и экспериментальными спектроскопическими методами, позволяет сказать, что полученные результаты являются достоверными.



Таки образом, Химич М.Н. выполнил новое интересное и практически важное исследование динамики переноса протона в ряде соединений с внутримолекулярной водородной связью. Им получен ряд новых результатов, имеющих практическую и теоретическую значимость. При выполнении работы были использованы современные спектроскопические и теоретические методы.

Полученные результаты опубликованы в 9 статьях и доложены на 4- конференциях.

По автореферату у рецензента имеется ряд замечаний.

- Основные квантово-механические расчёты проведены неэмпирическим методом квазивырожденной теории возмущений и полуэмпирическим методом функционала электронной плотности. При этом в автореферате диссертант не указывает насколько различаются результаты, полученные столь разными методами и не приводит сведений о выбранных им базисах и эмпирических потенциалах.
- На стр.17 автореферата приведены результаты квантово-механических расчетов в анионах N-замещённых производных антралиновой кислоты без указания метода расчета.

Высказанные замечания не влияют на общий вывод о диссертации.

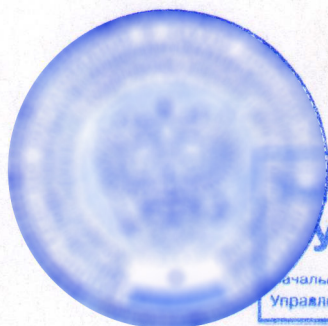
Судя по реферату, диссертация Химича М.Н. соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года и является научно-квалификационной работой, в которой содержится исследование динамики внутримолекулярного фотопереноса протона в аминофенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антралиновой кислоты, что имеет теоретическое и практическое значение для развития соответствующей отрасли знаний. Автор диссертации, Химич Михаил Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.09 – химия высоких энергий.

Доктор физико-математических наук,  
Профессор, член.-корр. РАЕН,  
Главный научный сотрудник  
Московского педагогического  
государственного университета (МПГУ)

*А.И. Дементьев* 14.09.2015

Дементьев Андрей Игоревич

Почтовый адрес: Москва 117593,  
Соловьинный проезд 18-188,  
Телефон: 8(903) 2872820



Копия  
**УДОСТОВЕРЯЮ**  
начальник  
Управления делами  
*М.А. Шведова*  
М.А. Шведова