

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Р. Р. Валиева «Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация Р. Р. Валиева посвящена квантово-химическому изучению электронного строения и фотофизических свойств порфириноидов, гетеро[8]циркуленов и ряда других интересных для оптики и молекулярной электроники соединений, содержащих гетероциклические фрагменты. Такие объекты в последнее время привлекают повышенное внимание исследователей в связи с интенсивным развитием наукоемких областей промышленности и медицины, где эти соединения могут эффективно использоваться благодаря своим уникальным люминесцентным характеристикам (в частности, оптоэлектроника, лазерная техника, биоимиджинг, фотодинамическая терапия). Особый интерес фундаментальной науки к порфириноидам и гетеро[8]циркуленам обусловлен наличием плоских макрогетероциклов, определяющих специфические проявления ароматичности. Следует отметить, что, несмотря на огромное количество публикаций, посвященных данным соединениям, к началу рассматриваемого диссертационного исследования в литературе практически отсутствовали систематические сведения о взаимосвязях между их структурой, ароматичностью и спектральными свойствами. Не были развиты квантово-химические методы оценки констант скоростей безызлучательных процессов, играющих определяющую роль в формировании фотофизических параметров таких молекул. Поэтому проблематика диссертационного исследования Р.Р. Валиева представляется чрезвычайно актуальной.

Автором были разработаны принципиально новые подходы, позволяющие вычислять константы скоростей электронных переходов в сложных многоатомных молекулах на основе квантово-химических расчетов без эмпирических подгоночных параметров. С их помощью впервые удалось теоретически оценить константы скоростей интеркомбинационной и внутренней конверсии для широкого ряда ароматических и координационных соединений. В работе получили новое развитие методы вычисления магнитно-индуцированных токов и связанных с ними представлений об ароматичности макрогетероциклов. Впервые установлены фундаментальные взаимосвязи между индексами

ароматичности порфириноидов или гетеро[8]циркуленов и магнитной восприимчивостью, энергиями электронных переходов, а также константами скоростей безызлучательной дезактивации возбужденных уровней таких молекул. Все это, безусловно, характеризует высокий уровень научной **новизны** полученных в работе результатов.

Текст диссертации включает введение, шесть глав основного содержания, заключение, список сокращений и условных обозначений, а также список литературы, содержащий 282 наименования. Он изложен на 229 страницах, на которых размещены 55 рисунков и 38 таблиц.

В первой главе автор анализирует историю развития понятия «ароматичность» и обосновывает магнитный критерий как количественную характеристику степени ароматичности. Показано, что вычисление магнитно индуцированных токов - универсальный метод получения сведений о природе делокализации электронной плотности в любой области молекулы, включая и ее взаимодействие с окружением путем образования водородных связей. Обнаружено, что положение магнитно-дипольных электронных переходов в молекулах гетеро[8]циркуленов и порфириноидов связано с количественными характеристиками ароматичности этих молекул. Рассматриваются новые аспекты вычисления магнитных токов и магнитной восприимчивости в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционными функционалами, включающими малый нелокальный обмен. Автор показывает, что сильно антиароматические молекулы с магнитно индуцированным током $j < -20$ нА/Т парамагнитны, хотя обладают закрытой электронной оболочкой.

В главе 2 описывается современное состояние исследований в области вычисления энергий и вероятностей электронных переходов. Аргументированно обосновывается использование метода расширенной квазивыврожденной мультиреференсной теории возмущений второго порядка (ХМС-QDPT2) для расчета энергий электронных переходов и электродипольных моментов перехода в молекулах различной природы. Предлагается и детально рассматривается новая методика вычисления констант скоростей безызлучательных электронных переходов в многоатомных молекулах из первых принципов. Следует отметить, что это чрезвычайно сложная задача, которую редко удавалось решить до настоящего исследования. Для молекул гетеро[8]циркуленов автором проведены такие расчеты впервые. На основе предложенной методика оказалось возможным быстро оценивать константы скорости электронных переходов с использованием кривых зависимости факторов Франка-Кондона и Герцберга-Теллера от ширины энергетической щели между электронными состояниями.

В третьей главе диссертации впервые рассчитаны константы скоростей всех электронных переходов, ответственных за процессы флуоресценции и фосфоресценции в молекулах порфириноидов. Показана необходимость использования приближения Герцберга-Теллера для расчетов констант скоростей внутренней конверсии. Впервые исследована ароматичность молекул изофлоринов и карбапорфиринов с использованием магнитного критерия. Обнаружено, что в антиароматических молекулах положение первого электронного перехода и его интенсивность в магнитно-дипольном приближении коррелируют с величиной магнитно индуцированного тока.

В главе 4 исследованы молекулы гетеро[8]циркуленов. С помощью магнитного критерия получена новая информация об ароматичности таких систем и влиянии на нее гетероатомов и заместителей. Показано, что бензоаннелирование гетеро[8]циркуленов увеличивает вероятность радиационного электронного перехода, а присоединение трет-бутильных заместителей - интеркомбинационной конверсии. Впервые исследована ароматичность дикатионов и дианионов гетеро[8]циркуленов и найдена ее связь с положением интенсивных магнитно-дипольных электронных переходов. Обнаружена ключевая роль колебания с частотой $\sim 1700\text{ см}^{-1}$ и фактором Хуанга-Рисса 0.85 в формировании спектрально-люминесцентных свойств гетеро[8]циркуленов. Проведенные теоретические исследования ароматичности и фотофизических свойств гетеро[8]циркуленов позволили выбрать соединения с высоким квантовым выходом флуоресценции и создать на их основе эффективные органические светодиоды.

В пятой главе автором приведены примеры использования разработанных методик вычисления констант скоростей электронных переходов и магнитных токов в исследованиях широкого круга молекул, включая стабильные радикалы, пиррометены, комплексы Ir, Al и Zn. В частности, впервые было показано, что для корректного моделирования энергий электронных переходов в молекулах пиррометенов необходим корректный учет двукратных электронных возбуждений. В главе 6 кратко рассмотрено применение метода ХМС-QDPT2 для расчета энергетических уровней ионов лантаноидов и цианиновых красителей, которые используются для получения наночастиц, способных к апконверсии. В заключении представлены подробные и обоснованные выводы, построенные на анализе результатов работы.

В целом, анализ диссертации и автореферата показывает, что автором на высоком научном уровне, с привлечением последних достижений в области квантовой химии выполнен впечатляющий объем теоретических исследований

сложных и разнообразных соединений, которые представляют большой интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Она определяется грамотным использованием современных методов квантовой химии, доказавших свою надежность и эффективность в расчетах многоатомных молекул, а также хорошим согласием полученных расчетных параметров с экспериментальными данными, доступными для ряда исследованных объектов. Достоверность результатов работы подтверждается и многочисленными публикациями в ведущих международных научных изданиях, имеющих высокие рейтинги.

Найденные закономерности, связывающие количественное описание ароматичности порфириноидов и гетеро[8]циркуленов с их спектральными свойствами, вносят существенный вклад в развитие современных представлений об электронном строении органических соединений. Разработанный автором алгоритм расчета констант скоростей электронных переходов позволяет вычислять фотофизические характеристики и прогнозировать люминесцентные свойства неисследованных соединений, что важно для разработки новых люминесцентных материалов, средств биомиметизации, препаратов для фотодинамической терапии. Все это подчеркивает высокую научную и практическую значимость полученных в работе результатов.

Принципиальные и серьезные замечания по диссертационной работе отсутствуют. В качестве отдельных недостатков можно отметить следующие:

1. Цель работы, сформулированная как «разработка новых алгоритмов решения на базе квантово-химических методов и их использование для исследования фотофизических, спектроскопических, электронных и магнитных свойств макрогетероциклических соединений для задач органической электроники, молекулярной физики, фотохимии и фотофизики» (с. 6.), носит слишком расплывчатый характер. Не ясно, что за решения имеются в виду.

2. Тезис о том, что в диссертации «впервые показано, как специфическая электронная структура ароматических, антиароматических и неароматических молекул определяет их спектроскопические, магнитные свойства» (с.9 дисс.) нуждается в конкретизации. Безусловно, и задолго до данного исследования публиковались работы, связывающие спектроскопические и магнитные свойства молекул с особенностями их электронного строения. Аналогичное замечание касается положения о том, что автором «впервые полным образом изучены фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов» (с.9 дисс., с.6 автореф.). Очевидно, что данные соединения обладают и такими фотофизическими

свойствами, которые в работе не рассматриваются. С другой стороны, большинство классов соединений, рассмотренных автором, не упоминаются при формулировке научной новизны диссертации.

3. В тексте встречаются логические противоречия. Например, присутствуют утверждения: «индекс ароматичности ароматических, антиароматических и неароматических молекул определяет их энергии электронных переходов...» (с.6 автореф.) или «с увеличением магнитного тока энергия первого электронного перехода значительно падает» (с.97 дисс.). Но, с другой стороны, «наличие электронного перехода с энергией 0,9–1,6 Эв ... в порфириноидах с закрытой электронной оболочкой обуславливает: - антиароматичность...» (с.5 автореф., с.8 дисс.) или «в гетеро[8]циркуленах положение ... электронного перехода в инфракрасной области ... обуславливает их антиароматичность, в видимой области – их неароматичность, а в ультрафиолетовой области – их ароматичность» (с.5 автореф., с.8-9 дисс.).

4. В работе можно встретить и противоречивые описания наблюдаемых соотношений. На с. 138 автор пишет: «Как видно из таблицы 4.6, энергия T1 завышена на 0,25–0,54 эВ методом TDDFT по сравнению с экспериментальным значением», тогда как на самом деле в таблице энергия занижена. То же самое на с.23 автореферата. В тексте диссертации на с.139 читаем: «Согласно таблице 4.6, время τ_{phos} соединения **Ge-circ** является в 22 (CC2) или 26 раз (эксперимент) большим по сравнению с молекулой **Si-circ**.», хотя по таблице это время для производного Ge ожидаемо меньше. Обозначения МО на рис. 3.12 не соответствуют точечным группам, приведенным на с. 98 диссертации. На рис. 4.10 перепутаны обозначения спектров.

5. Для оценки параметров P , P_j и P_{jj} , входящих в выражения для констант скоростей безызлучательных переходов (ур. 12-15 в автореф., ур. 2.49-2.52 в дисс.) используются три фитинговых кривых (рис.2.3 дисс., рис.2 автореф.). Значения, получаемые из разных кривых, отличаются на несколько порядков, что должно приводить к аналогичным различиям в вычисляемых константах. При этом строгость критериев применения той или иной кривой не очень ясна. Например, две молекулы с одним колебанием 950 и 1050 см^{-1} и величиной u , равной 0.09 и 0.11, формально относятся к разным кривым, хотя очевидно, что они должны описываться близкими параметрами при схожей ширине энергетической щели. Не совсем понятно, сколько высокочастотных мод образует «серию» (с. 68 дисс.), помещающую молекулу на кривую С, и могут ли быть промежуточные случаи, отвечающие области между фитинговыми кривыми.

6. Выводы работы, содержащие 33 пункта, представляются излишне детализированными.

7. Автор недостаточно бережно обращается с химической номенклатурой. Пиррометены называются в диссертации пирромитенами (раздел 5.1), пентафторфенилы - пентафлуорофенилами (с. 85), сапфирин - сафирином (раздел 3.4), трис(8-оксихинолинат) алюминия - три 8-оксигидрохинолин алюминием (с.27 автореф., с.166 дисс.). Непонятно, что имеется в виду под «атомом кислорода этильного фрагмента» (с. 84). Соединения, рассмотренные в Главе 5 диссертации, нельзя назвать макрогетероциклическими, как это утверждается в начале данного раздела (с.25 автореф., с.152 дисс.).

8. В диссертации и автореферате довольно много неудачных выражений и терминов: «устройств химической технологии» (с.3 автореф.); «на длине генерации» (с.4 дисс.); «делокализации электронной структуры» (с.4 автореф., с. 7 дисс.); «антиароматические молекулы обладают весьма специфической электронной спектроскопией» (с. 20 дисс.); «термической замедленной флуоресценции» (с.182 дисс.); «в антиароматических молекулах имеются электронные состояния, которые могут располагаться в инфракрасной области электромагнитного спектра, электронные переходы в которые имеют большой вклад магнитно дипольного электронного момента» (с.30 дисс.); «энергии энергетической щели» (с.60, 61 дисс.); «в электронно-дипольном приближении» (с. 52 дисс.); «магнитные плотности токов» (с. 85, 86 дисс.); «интеграл перекрывания ядерных волновых функций ... называется интегралом ФК» (с. 53 дисс.); «полные фотофизические знания по разгрузке энергии T1» (с. 138 дисс.); «энергии триплетных электронных переходов» (с.106 дисс.); «правила, типичные правилам Хюккеля» (с. 113 дисс.); «деактивационных процессов возбужденной электронной энергии» (с.5. дисс.).

9. В разделе 3.3.3. нельзя назвать удачной нумерацию соединений: одни и те же римские цифры используются для разных молекул, а разные – для одной системы с отличающимся зарядом. В следующем разделе соединения дополнительно переобозначены, что не прибавляет ясности для восприятия материала. Путаница с обозначениями молекул присутствует и в разделе 3.4.

10. Есть небольшие замечания по обозначениям единиц измерения. В работе постоянно используются Эв вместо эВ и ппм вместо м.д.

11. Имеются отдельные несоответствия в литературных ссылках, например, 119, 157.

12. В тексте диссертации достаточно часто встречаются опечатки и пропуски слов (см., в частности, с. 4, 6, 22, 67, 77, 82, 83, 89, 90, 93, 98, 111, 113, 125, 127, 129).

Все эти замечания носят скорее технический характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы, которую можно характеризовать как завершенное научное исследование, а совокупность ее результатов - как крупное научное достижение в области физической химии. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия (области исследований: экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул, и пространственной структуры веществ; изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей). Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание диссертации. По своим актуальности, научной новизне, практической значимости, объему проведенных исследований и уровню полученных результатов диссертационная работа «Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены» полностью отвечает требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 № 842 в действующей редакции). Автор диссертации, Валиев Рашид Ринатович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04- Физическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией строения

металлоорганических и координационных соединений

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института металлоорганической химии

им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

(603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49,

тел. +7 (831) 4627709, эл. почта sketkov@iomc.ras.ru),

доктор химических наук (02.00.04 - «Физическая химия»)

Кетков

Кетков Сергей Юлиевич

«22» января 2021 г.

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова