

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.166.08,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ “НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО” МИНОБРНАУКИ РФ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело №_____

Решение диссертационного совета от 11.02.2021 г., протокол заседания №1

О присуждении Валиеву Рашиду Ринатовичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук. **Диссертация** “Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены”, в виде рукописи, по специальности **02.00.04 – физическая химия** принята к защите 27.02.2020 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом Д 212.166.08, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования “Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского” Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, приказ Министерства образования и науки Российской Федерации №105/нк от 11.04.2012).

Соискатель, Валиев Рашид Ринатович, 1983 года рождения. В 2008 год окончил физический факультет федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по специальности «физика», в 2012 году окончил очную аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» по специальности «оптика». В 2012 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «01.04.05 - оптика» в специализированном совете Д 212.267.04 по физическим наукам, созданном при Национальном исследовательском Томском государственном университете. В настоящее время Валиев Рашид Ринатович работает в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» на кафедре оптики и спектроскопии физического факультета в должности доцента.

Диссертация выполнена в Национальном исследовательском Томском государственном университете.

Научный консультант - доктор физико-математических наук по специальности «01.04.05 - оптика», доцент, Черепанов Виктор Николаевич, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой оптики и спектроскопии.

Официальные оппоненты:

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоганической химии» им. Г. А. Разуваева Российской академии наук», заведующий лабораторией строения металлоганических и координационных соединений,

Горин Дмитрий Александрович, доктор химических наук, профессор центра фотоники и квантовых материалов автономной некоммерческой образовательной организации высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий»,

Медведев Эмиль Самуилович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, главный научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск в своем **положительном отзыве**, составленном и подписанным заведующим лабораторией фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Плюсниным Виктором Федоровичем, указала, что диссертационная работа Валиева Рашида Ринатовича “Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириоиды и гетеро[8]циркулены” полностью удовлетворяет требованиям п.9-14 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09. 2013 № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор

заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия".

Соискатель имеет 47 опубликованных работ, в том числе 43 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертаций, 14 докладов на международных и всероссийских научных конференциях и симпозиумах.

Недостоверные сведения о списке трудов, об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, в диссертации Валиева Р.Р. отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Baryshnikov G. V. Aromaticity and photophysics of tetrasila- and tetragermanannelated tetrathienylenes as new representatives of the hetero[8]circulene family / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, V. N. Cherepanov, N. N. Karaush-Karmazin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, H. Agren // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21, is. 18. – P. 9246–9254. – DOI: 10.1039/c9cp01608b.

2. **Valiev R. R.** Computational studies of aromatic and photophysical properties of expanded porphyrins / R. R. Valiev, I. Benkyi, Yu. V. Konyshев, H. Fliegl, D. Sundholm // Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122, is. 20. – P. 4756–4767. – DOI: 10.1021/acs.jpca.8b02311.

3. **Valiev R. R.** Relations between the aromaticity and magnetic dipole transitions in the electronic spectra of hetero[8]cyclicenes / R. R. Valiev, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 48. – P. 30239–30246. – DOI: 10.1039/c8cp05694c.

4. **Valiev R. R.** Bicycloaromaticity and Baird-type bicycloaromaticity of dithienothiophene-bridged [34]octaphyrins / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 26. – P. 17705–17713. – DOI: 10.1039/c8cp03112f.

5. Fliegl H. Theoretical studies as a tool for understanding the aromatic character of porphyrinoid compounds / H. Fliegl, **R. R. Valiev**, F. Pichierri, D. Sundholm // Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. – 2018. – Vol. 14. – P. 1–42. – DOI: 10.1039/9781788010719-00001.

6. **Valiev R. R.** First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions / R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20, is. 9. – P. 6121–6133. – DOI: 10.1039/c7cp08703a.

7. Liu H. Photon upconversion kinetic nanosystems and their optical response [Electronic resource] / H. Liu, K. Huang, **R. R. Valiev**, Q. Zhan, Y. Zhang, H. Agren // Laser and Photonics Reviews. – 2018. – Vol. 12, is. 1. – Article number 1700144. – 27 p. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/lpor.201700144> (access date: 02.09.2019). – DOI: 10.1002/lpor.201700144.

8. **Valiev R. R.** The aromaticity of verdazyl radicals and their closed-shell charged species / R. R. Valiev, A. K. Drozdova, P. V. Petunin, M. E. Trusova, V. N. Cherepanov, D. Sundholm // New Journal of Chemistry. – 2018. – Vol. 42, is. 24. – P. 19987–19994. – DOI: 10.1039/c8nj04341h.

9. Wang X. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles / X. Wang, **R. R. Valiev**, T. Y. Ohulchanskyy, H. Agren, Ch. Yang, G. Chen // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46, is. 14. – P. 4150–4167. – DOI: 10.1039/c7cs00053g.

10. **Valiev R. R.** Optical and magnetic properties of antiaromatic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19, is. 38. – P. 25979–25988. – DOI: 10.1039/c7cp05460b.

11. **Valiev R. R.** Closed-shell paramagnetic porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53, is. 71. – P. 9866–9869. – DOI: 10.1039/c7cc05232d.

12. Baryshnikov G. V. Substituent-sensitive fluorescence of sequentially N-alkylated tetrabenzotetraaza[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, is. 15. – P. 7621–7625. – DOI: 10.1039/c7nj01599b.

13. Baryshnikov G. V. A computational study of aromaticity and photophysical properties of unsymmetrical azatrioxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, B. F. Minaev, H. Agren // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41, is. 7. – P. 2717–2723. – DOI: 10.1039/c6nj03925a.

14. Chen G. Efficient broadband upconversion of near-infrared light in dye-sensitized core / shell nanocrystals / G. Chen, W. Shao, **R. R. Valiev**, T. Y. Ohulchanskyy, G. S. He, H. Agren, P. N. Prasad // Advanced Optical Materials. – 2016. – Vol. 4, is. 11. – P. 1760–1766. – DOI: 10.1002/adom.201600556.

15. Baryshnikov G. V. Aromaticity of the doubly charged [8]circulenes / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, D. Sundholm, B. F. Minaev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18, is. 13. – P. 8980–8992. – DOI: 10.1039/c6cp00365f.

16. Baryshnikov G. V. Benzoannelated aza-, oxa- and azaoxa[8]circulenes as promising blue organic emitters / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, V. A. Minaeva, A. N. Sinelnikov, S. K. Pedersen, M. Pittelkow, B. F. Minaev, H. Agren // Physical Chemistry Chemical Physic. – 2016. – Vol. 18, is. 40. – P. 28040–28051. – DOI: 10.1039/c6cp03060b.
17. Chen G. Energy-cascaded upconversion in an organic dye-sensitized core / shell fluoride nanocrystal / G. Chen, J. Damasco, H. Qiu, W. Shao, T. Yu. Ohhulchanskyy, **R. R. Valiev**, X. Wu, G. Han, Y. Wang, C. Yang, H. Agren, P. N. Prasad // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15, is. 11. – P. 7400–7407. – DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02830.
18. **Valiev R. R.** Predicting the degree of aromaticity of novel carbaporphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17, is. 21. – P. 14215–14222. – DOI: 10.1039/c5cp01306b.
19. Baryshnikov G. V Aromaticity of the planar hetero[8]circulenes and their doubly charged ions: NICS and GIMIC characterization / G. V. Baryshnikov, **R. R. Valiev**, N. N. Karaush, B. F. Minaev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16, is. 29. – P. 15367–15374. – DOI: 10.1039/c4cp00860j.
20. **Valiev R. R.** The aromatic character of thienopyrrole-modified 20π -electron porphyrinoids / R. R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16, is. 22. – P. 11010–11016. – DOI: 10.1039/c4cp00883a.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Безносюк Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии Института химии и химико-фармацевтических технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет». Замечаний нет.

2. Багатурьянц Александр Александрович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ФНИЦ “Кристаллография и Фотоника” Центр фотохимии РАН. В качестве замечаний отмечено следующее:

1. в положениях, выносимых на защиту, следовало бы писать «показано, что ...»
2. отсутствует расшифровка аббревиатуры GIMIC.
3. по мнению рецензента, автор несколько переоценивает значения концепции ароматичности.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и высоким профессиональным уровнем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана научная концепция о связи индекса ароматичности с электронными переходами в молекулах порфириоидов и гетеро[8]циркуленах, обогащающая теорию ароматичности,

предложены новые теоретические методы исследования фотофизических, фотохимических свойств молекул, а также молекулы, которые являются парамагнитными во внешнем магнитном поле,

доказана перспективность использования молекул гетеро[8]циркуленов в технологии светоизлучающих диодов, линейной зависимости магнитной восприимчивости от магнитно индуцированного тока в молекулах; точность 0,1 эВ в вычислениях энергий электронных переходов квантово-химическим методом ХМС-QDPT2 для любых молекул,

введены приближение Герцберга – Теллера для расчета константы скорости внутренней конверсии и его связь с вибронной структурой молекул в процедуре вычисления квантового выхода флуоресценции; необходимые условия парамагнитности молекул с закрытой электронной оболочкой во внешнем магнитном поле.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана необходимость использования приближения Герцберга – Теллера для расчета констант безызлучательных электронных переходов из первых принципов применительно к проблематике диссертации об исследовании спектральных и фотофизических характеристик молекул,

изложен алгоритм для расчета внутримолекулярных фотофизических констант скоростей электронных переходов, который использует высокоточные методы квантовой химии для вычисления матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия без экспериментальных коэффициентов. Кроме того, в рамках данного алгоритма явно вычисляются все колебательные интегралы, которые необходимы для вычислений констант скоростей электронных переходов, что и является **новой моделью** в области квантово-химических исследований. Благодаря этому можно вычислять квантовые выходы флуоресценции, фосфоресценции, выходы в триплетные электронные состояния для любых молекул в адиабатическом приближении, причем в рамках приближений Франка – Кондона и Герцберг – Теллера.

раскрыта связь между ароматичностью, электронной природой, спектроскопией порфириоидов и гетеро[8]циркуленов, что является важным вкладом в область физической химии.

изучены фотофизические и ароматические свойства молекул порфириоидов и гетеро[8]циркуленов.

проведена модификация теории Плотникова применительно к задачам, связанным с вычислением констант скоростей электронных переходов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

разработан алгоритм для расчета констант скоростей электронных переходов, который позволяет предсказывать люминесцентные и фотохимические, фотофизические свойства органических и металлоганических молекул. Данный алгоритм **внедрен** и активно используется в Томском Государственном Университете. Это позволяет решать практические задачи в области фотохимии, фотофизики, электронной спектроскопии, химической технологии, предварительно не синтезируя вещества. На основе данного алгоритма создана вычислительная программа «RATES» на языке Питон 2.7 (государственные свидетельства №2018665396, №2019661703). Связь индекса ароматичности со спектроскопическими свойствами молекул позволяет определять ароматические свойства через спектроскопические и наоборот. Парамагнитные молекулы с закрытой электронной оболочкой достаточно редки и востребованы в различных областях химической технологии, а также в технологии создания веществ с хорошей электрической проводимостью.

в результате расчетов были **определенны** основные внутримолекулярные каналы тушения флуоресценции молекул порфириоидов и гетеро[8]циркуленов.

создана теоретическая фотофизическая модель.

Результаты работы могут быть **представлены** в организациях, занимающихся исследованиями в области химии и физики молекул, технологии создания лазеров, светоизлучающих диодов, фотодинамической терапии, магнетооптики.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ вычисляемые значения констант скоростей электронных переходов могут предсказывать квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции; с использованием значений магнитно индуцированных токов можно оценивать экспериментально детектируемое значение магнитной восприимчивости.

Теория, используемая в диссертации, и основные идеи базируются на теоретических представлениях физической химии, теории ароматичности, квантовой

химии, электронной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Кроме того, полученные теоретические результаты согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными по квантовым выходам флуоресценции, фосфоресценции, временам жизни синглетных и триплетных электронных состояний, с экспериментальными и расчетными спектрами ПМР-спектроскопии, детектированием магнитно-индуцированной плотности тока, поведением молекул в химических реакциях.

Рассчитанные энергии синглетных электронных уровней методом XMC-QDPT2 порфириоидов и гетеро[8]циркуленов **использованы** для сравнения с экспериментальными значениями и согласуются с ними с точностью до 5–10 %.

Установлено, что вычисленные значения квантовых выходов флуоресценции порфириоидов и гетеро[8]циркуленов с использованием разработанного фотофизического алгоритма согласуются с их экспериментальными значениями с точностью до одного порядка;

Использованы методы теории функционала плотности с функционалом BLYP, методы теории возмущений Меллера – Плессета второго порядка для расчетов тензоров магнитного ядерного экранирования, химических сдвигов для порфириоидов и гетеро[8]циркуленов, которые согласуются с их экспериментальными значениями с точностью до одного порядка.

Личный вклад автора. При получении результатов настоящей работы вклад автора является определяющим и выражается в постановке решаемых задач, разработке методов, проведении непосредственных расчетов, обсуждении и интерпретации полученных в ходе исследования результатов. При творческом участии В. Н. Черепанова были апробированы формулы расчеты констант скоростей электронных переходов в рамках модели Биксона – Джортнера в приближении Франка – Кондона и получено их расширение в Герцберг – Теллеровском приближении. Совместно с коллективом из Университета Хельсинки в лице профессора Даге Сундхольма, исследователя Хайки Флигл были исследованы ароматические свойства серии молекул порфириоидов и разработан алгоритм расчета сильно антиароматических молекул. При непосредственном участии профессора Б. Ф. Минаева, Г. В. Барышникова из Королевского технологического университета Стокгольма была поставлена задача об исследовании ароматичности и фотофизических свойств молекул гетеро[8]циркуленов. При этом следует отметить, что все расчеты фотофизики, ароматичности данных молекул были проведены непосредственно автором. Совместно с профессором Т. Н. Копыловой, доцентом Р. М. Гадировым Томского государственного университета были теоретически и экспериментально исследованы органические красители, металлоганические соединения,

актуальные в области создания лазерных красителей, органических светодиодов (OLED). При этом все теоретические расчеты проведены непосредственно автором. Совместно с группой из Университета Буффало (США) в лице профессора П. Прассада, профессора Г. Чена и профессора Х. Огrena из Королевского технологического университета Стокгольма была поставлена задача об увеличении эффективности свечения апконверсных наночастиц, которые используются в биовизуализации за счет безызлучательного переноса энергии с ароматических красителей. С научной группой из Томского политехнического университета в лице кандидата химических наук П. С. Постникова, доктора химических наук М. Е. Труской и доктора химических наук, профессора М. С. Юсупова были исследованы спектроскопические и ароматические свойства молекул 3-нитроформазанов и вердазильных радикалов.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи (проблемы) и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается обоснованием и целенаправленным планом исследований, формулировкой цели работы и выводов.

Диссертационная работа представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, заключающееся в разработки и имплементации универсального алгоритма вычисления констант скоростей электронных переходов для органических и металлоганических соединений из первых принципов, а также алгоритма вычисления магнитно-индукционных токов для сильно антиароматических молекул в рамках теории функционала плотности, получение значений констант скоростей безызлучательных электронных переходов внутренней конверсии и интеркомбинационной конверсии молекул гетеро[8]циркуленов, изучение ароматических и фотофизических свойств гетеро[8]циркуленов. Диссертация по форме и содержанию соответствует требованиям п. 9-14 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09. 2013 № 842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук.

На заседании 11 февраля 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Валиеву Р. Р. ученую степень доктора химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 19 человек (8 человек присутствовало очно, 11 в режиме конференц-связи), из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в

заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 19 , против 0 , воздержавшихся нет.

Председатель

диссертационного совета Д 212.166.08

д.х.н., профессор



Князев А.В.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.166.08

к.х.н.



Буланов Е.Н.

