

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института химической
кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской
академии наук

А.А. Онищук

15 апреля 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Валиева Рашида Ринатовича “Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены”**, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Ф. Жолио-Кюри: “Хотя я и верю в будущее атомной энергии и убежден в важности этого изобретения, однако я считаю, что настоящий переворот в энергетике наступит только тогда, когда мы сможем осуществлять массовый синтез молекул, аналогичных хлорофиллу или даже более высокого качества. Для того чтобы достигнуть этой цели, прежде всего необходимо подробно изучить это тип молекул и действие фотосинтеза”. Поэтому систематические исследования электронной структуры молекул всего класса производных порфина, к которому принадлежит хлорофилл, различными спектроскопическими методами представляются необходимым для глубокого понимания сущности оптического возбуждения при фотосинтезе.

Актуальность работы. В настоящее время дисплеи на органических светодиодах (OLED) встраиваются в смартфоны (Samsung Galaxy), планшеты, электронные книги, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры. Появились OLED-телевизоры, выпускаются небольшие OLED-дисплеи для цифровых индикаторов. OLED может использоваться в голограмии с высокой разрешающей способностью. Органические светодиоды используются как источник света. Эти достижения позволяют заключить, что дисплеи, произведенные по OLED-технологиям, с высокой вероятностью станут доминантными на рынке электроники.

В качестве материалов для OLED-технологий могут использоваться многие хорошо люминесцирующее органические молекулы. Особенно перспективными являются макрогетероциклические соединения, такие как порфириноиды, гетероциркулены, BF_2 -дипирромитены, координационные соединения с гетероциклическими лигандами. Такие молекулы представляют интерес также для биосенсорики и магнитооптики, так как для них характерны уникальные структурные, спектральные и фотофизическкие свойства. Порфириноиды распространены в природе и задействованы в процессах фотосинтеза, дыхательных процессах живых организмах, а также используются в технологии создания сенсоров, в катализе и нанотехнологиях.

При создании OLED устройств и сенсоров существенную роль играет выбор основного молекулярного компонента с необходимыми фотофизическими параметрами. В этом случае неоценимыми являются современные квантово-химические расчеты электронного строения, спектров поглощения и люминесценции, констант скоростей излучательных и безизлучательных переходов для различных молекулярных систем, претендентов на использование в разрабатываемых технологиях. Этим расчетам и посвящена диссертация Валиева Рашида Ринатовича.

Целью работы Валиева Р.Р. является разработка новых алгоритмов и методов фотофизических, спектроскопических, электронных и магнитных свойств различных молекулярных систем, которые могут быть использованы для задач органической электроники, молекулярной физики, фотохимии и фотофизики. Для достижения этой цели он использовал современные квантово-химические методы для построения моделей вычисления фотофизических констант скоростей электронных переходов, индексов ароматичности и - электронной делокализации. Интересным моментом диссертации является большое количество рассчитанных молекулярных систем, поэтому она может служить еще и своеобразным справочником по фотофизическим свойствам различных молекул. Можно отметить, что в работе Валиева впервые показано, как электронная структура ароматических, антиароматических и неароматических молекул определяет их спектроскопические и магнитные свойства.

Диссертация изложена на 230 страницах и состоит из введения, шести глав, заключения, основных выводов и списка литературы. Она содержит 55 рисунка, 38 таблиц и библиографию из 282 наименований. Содержание работы представлено в 47 работах, из которых 43 являются статьями в научных журналах, входящих в список ВАК. Работы Валиева Р.Р. докладывались на многих российских и международных конференциях.

Во введении (9 страниц) автор представляет свое видение проблем, связанных с исследованием органических гетероциклических систем, и ставит задачи, которые собирается решать, и положения, которые готов защищать. В первой главе (16 страниц) представлено понятие об ароматичности молекул. Особое внимание уделено магнитному критерию, так как он является основным для определения ароматичности. Во второй части главы обсуждаются экспериментальные и теоретические методы и подходы, существующие в литературе. Автор показывает, что среди многих экспериментальных методов только методы ЯМР(¹H)-спектроскопии широко используются и общеприняты для характеристики и предсказания индекса ароматичности. Автор диссертации указывает, что для антиароматических молекул возбужденные электронные состояния имеют ультракороткое время жизни, и для них наблюдаются низко лежащие возбужденные оптически “темные” электронные состояния.

Вторая глава (40 страниц) посвящена описанию расчетных методов и моделей вычисления характеристик электронных состояний и спектрально-люминесцентных свойств молекул. Автор представляет историю развития квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул. Подробно рассмотрен метод многоконфигурационной теории возмущений в приближении второго порядка (XMC-QDPT2), так как именно этот метод был использован для исследования электронных состояний и спектрально-люминесцентных свойств порфириоидов и гетеро[8]циркуленов, а также и ряда других классов молекул. Представлены также методы расчета энергий возбужденных электронных состояний и вероятностей переходов между ними для молекулярных систем.

Рассмотрены методы расчета матричных элементов оператора неадиабатичности и спин-орбитального взаимодействия в рамках теории возмущений, которые необходимы для оценки

констант скоростей электронных переходов, таких как внутренняя и интеркомбинационная конверсии. Можно отметить, что автором диссертации были получены выражения для констант скоростей безизлучательных переходов k_{ISC} и k_{IC} в ФК- и ГТ-приближениях с использованием адиабатического приближения и гармонических функций для колебательных состояний.

Автор декларирует, что развитие компьютерной технологии и теоретических методов привело к возможности вычислять энергии возбужденных электронных состояний, матричных элементов спин-орбитального взаимодействия и вероятностей электрических и магнитно дипольных электронных переходов на уровне теории *ab initio*.

В третьей главе (45 страниц) рассмотрена связь ароматичности молекул с их фотофизическими параметрами. Представлены ароматичность, спектроскопические и фотофизические свойства многих порфириоидов, интересных в практических и фундаментальных приложениях. Автором проведено вычисление констант безизлучательных переходов (k_{ISC} и k_{IC}) из S1 состояния для молекулы порфина в Герцберг-Теллеровском-приближении. Проведенные расчеты показали, что в молекуле порфина спин-вибронные эффекты играют важную роль в фотофизических процессах.

Далее рассмотрены гетеропорфирины, в которых, например, один из атомов азота замещен атомом серы. Измерения ЯМР (1H) спектров показывают, что индуцированные токи в них слабые, и что рассматриваемые гетеропорфирины являются неароматическими системами. Интересны результаты исследований изофлоринов, в которых атомы азота замещены на атомы кислорода и серы. Результаты расчетов показывают, что молекулы изофлоринов являются сильно антиароматическими и должны обладать весьма специфическими спектроскопическими и магнитными свойствами. Оказалось, что первый электронный переход изофлоринов является запрещенным в электрически дипольном приближении, но при этом сильно разрешенным в магнитно дипольном и лежит в инфракрасной области.

Представлены и исследованы наиболее интересные представители карбапорфириоиды и карбахлорины, отличающиеся от классических ароматических порфиринов. Сделано также теоретическое предсказание молекулярных структур, которые еще не были синтезированы. Таким образом, детальное вычисление магнитных токов показывает, что карбапорфириоиды обладают различными ароматическими свойствами, при этом -электронная делокализация значительно зависит от гетероатомов. Показано, что с увеличением магнитного тока энергия первого электронного перехода значительно уменьшается. Остальные электронные переходы слабо зависят от величины магнитно индуцированной плотности тока. Результаты расчета показывают, что S0->S1 переход является сильно разрешенным магнитно дипольным электронным переходом. Рассчитаны также зависимости магнитной восприимчивости от магнитно индуцированной плотности тока. Автор диссертации не обошел вниманием расширенные порфирины, для которых рассчитаны магнитные токи, и модифицированные [34]октафирины с интересным проявлением необычной -электронной делокализации.

В четвертой главе (33 страницы) рассмотрены свойства гетеро[8]циркуленов с различными гетероатомами. Расчеты автора диссертации показали, что внутренний цикл гетероциркуленов является антиароматическим (в соответствии с магнитными токами), а внешний – ароматическим. В целом эти молекулы являются неароматическими. Однако для гетеро[8]циркуленов -электронная делокализация зависит от электрического заряда, их дианионы ароматичны, а дикатионы могут быть ароматичны или сильно антиароматичны. Далее рассмотрена природа электронных переходов для гетероциркуленов, определены промотирующие моды в электрон-колебательных спектрах. Автор показал связь суммарного магнитного тока в гетеро[8]циркуленах с положением энергии наиболее интенсивного

магнитно дипольного электронного перехода. Внимательно рассматриваются константы скорости излучательных и безизлучательных переходов для гетероциркуленов с атомами Ge и Se, определяющих время жизни и квантовый выход флуоресценции. В итоге определены все фотофизические свойства молекул гетероциркуленов, которые дают полное понимание процессов флуоресценции и фосфоресценции в данных системах.

В пятой главе (30 страниц) определены спектральные и фотофизические свойства макрогетероциклических органических и неорганических соединений, включая BF2 дипирромитены, нитроформазаны, вердазильные радикалы, Alq3 и Ir(ppy)3 комплексы и ароматические углеводороды. Для этих систем также были использованы методы вычисления магнитно индуцированных токов и констант скоростей электронных переходов. Определены фотофизические свойства сильно флюоресцирующей молекулы PM567, как главного представителя класса BF2 дипирромитенов.

Автор детально исследовал электронные спектры поглощения целой серии 3-нитроформазанов с рассмотрением также их изомеров. Определены энергии и силы осцилляторов первого ($S_0 \rightarrow S_1$) и второго ($S_0 \rightarrow S_2$) электронных переходов несколькими методами. Оказалось, что $S_0 \rightarrow S_1$ переход является запрещенным, так как формируется в

основном переходом электрона с π -МО на π -МО для всех рассмотренных 3-нитроформазанов, в

то время как переход $S_0 \rightarrow S_2$ является разрешенным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом.

Молекулярный комплекс три 8-оксигидрохинолин алюминий (Alq3) является важным соединением в технологии светодиодов. Рассчитанные значения k_{ISC} и k_{IC} для него отличаются

на один порядок и сравнимы с k_r . Рассчитанный квантовый выход ($\phi_f=0,25$) хорошо

согласуется с диапазоном экспериментальных значений 0,04-0,32. Рассмотрены фотофизические процессы и параметры и для комплексов Zn(II) и Cu(I) ($CuLPPh_3X$) с некоторыми органическими лигандами, которые тоже могут быть материалом для эффективных светодиодов.

В конце главы автор показал, что метод XMC-QDPT2 может быть также эффективно использован для выявления причин низкой генерации лазеров на красителях, связанных с перепоглощением на длине волны генерации.

В шестой главе (всего 7 страниц) рассматриваются спектральные свойства совсем уж экзотических систем - апконверсных наночастиц, покрытых слоем ароматических красителей, эффективно поглощающих в ИК области. Апконверсными наночастицы, состоящие из ионов лантаноидов, называются, потому что поглощают свет в ИК области, а затем излучают фотоны в видимой и даже УФ области. Уровни лантанидов имеют большое время жизни (мс), и в таких наночастицах успевает произойти безизлучательный переход энергии с одного возбужденного лантанида на другой. Таким образом, образуются лантаниды в возбужденных электронных состояниях с большей энергией. Квантовый выход конверсии невелик, но оказывается достаточным для фотоники в задачах визуализации глубоких слоев биоткани. Вероятность

поглощения фотонов ионами лантанидов в неорганических матрицах мала, поэтому слой молекул красителя на поверхности наночастиц служит своеобразной антенной. Автор представил расчет энергий уровней цианиновых красителей (слой на поверхности) и для нескольких ионов лантанидов, включенных в апконверсную наночастицу, для объяснения трансформации ИК фотонов в УФ область.

В последнем разделе "Заключение" представлены выводы по проделанной работе (всего 33 вывода). Автор указывает на то, что им рассмотрены теоретические модели исследования электронных и спектроскопических свойств молекул, основанные на квантово-химических вычислительных методах. Исследованы электронные свойства макрогетероциклических молекул, такие как -электронная делокализация, индекс ароматичности с помощью техники магнитно индуцированных токов. Автором настоящей диссертации совершенствовалась методика вычисления вычисления констант скоростей безызлучательных электронных переходов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые показано, как специфическая электронная структура (ароматичность) молекул определяет их спектроскопические и магнитные свойства. Разработан универсальный метод вычисления констант скоростей электронных переходов для органических и металлогорганических соединений из первых принципов. Разработан алгоритм вычисления магнитно индуцированных токов для сильно антиароматических молекул в рамках теории функционала плотности. Подробно изучены фотофизические свойства гетеро[8]циркуленов и многих других гетероциклических соединений.

Практическая значимость работы в том, что ее результаты могут быть использованы для направленного синтеза новых молекулярных систем с определенными фотофизическими параметрами.

Достоверность полученных результатов определяется широким набором современных квантово-химических методов расчета фотофизических параметров молекул. Полученные результаты и выводы согласуются с современными теоретическими представлениями в электронной спектроскопии, молекулярной физике, квантовой химии и подтверждаются согласием с имеющимися в литературе экспериментальными данными по квантовым выходам флуоресценции, фосфоресценции, временам жизни синглетных и триплетных состояний молекул. Рассчитанные энергии синглетных уровней порфиринов и гетероциркуленов согласуются с экспериментальными значениями с точностью до 10 %.

Таким образом, диссертационная работа Валиева Р.Р. посвящена теоретическому исследованию фотофизических процессов и параметров для многих молекулярных систем. Автор исследовал 6 разных типов соединений, включая порфириоиды (5 групп), гетероциркулены, BF₂-дипирромитены, комплексы металлов с органическими лигандами и наночастицы лантаноидов. Все рассчитанные результаты помещены в многочисленные таблицы, свидетельствующие о колоссальном объеме проделанной работы. Сама диссертация хорошо написана и оформлена, легко читается, иллюстрирована множеством рисунков, которые выполнены с помощью современных компьютерных графических редакторов. Высокая оценка работы, однако, не мешает сделать некоторые замечания по диссертации.

1. В первой главе, в формуле (1.1) для индекса ароматичности не объяснена природа параметров α_{CC} , α_{CN} , R_{CC} .

2. Стр 77. Рис. 3.4. Спектр поглощения порфирина. Вдоль вертикали отложен параметр D (скорее всего оптическая плотность, но с величинами до 400?). Лучше было бы привести коэффициент экстинкции.
3. Было бы неплохо, если бы автор приводил спектры поглощения тех систем, фотофизические параметры которых исследуются.
4. Стр. 86. Рис. 3.7. Необходимо переставить обозначения O₂O₂ и O₂S₂.
5. Стр. 93, строка 7. Убрать лишнее слово "электрон".
6. Для многих систем отсутствует сравнение рассчитанных спектров поглощения молекулярных систем с экспериментальными спектрами.
7. Список литературы. В ссылке [2] V.84, а не V.85.
8. Стр. 129, Таблица 44. Указано S₀->S₃₅, надо S₀->S₃.
9. Глава 6. Очень короткая (7 страниц), но очень интересная. Публикации по этой главе более красочные, чем это представлено в диссертации. Можно было бы привести интересные рисунки и больше информации в диссертации.

Подводя итоги отзыву на диссертацию Валиева Р.Р., следует отметить, что, несмотря на замечания, она является очень большим и завершённым циклом работ по расчету электронного строения и фотофизических параметров большого числа классов молекулярных систем. Работы диссертанта опубликованы в 47 статьях в рецензируемых журналах высокого уровня, докладывались на многих российских и международных конференциях и симпозиумах. Работа Валиева Р.Р. полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия" и полностью соответствует паспорту специальности, а автор заслуживает присуждения искомой ученой степени. Автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Заключение рассмотрено и обсуждено на объединённом физико-химическом семинаре ИХКГ СО РАН N 1927 от 11 апреля 2020 г., где был сделан вывод о том, что диссертационная работа «Ароматичность и ее связь с фотофизикой и электронной спектроскопией макрогетероциклических соединений: порфириноиды и гетеро[8]циркулены» соответствует критериям пп. 9, установленным для диссертаций на соискание ученой степени доктора наук «Положением о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09. 2013 № 842 в действующей редакции)», а ее автор, Валиев Рашид Ринатович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04-«Физическая химия».

Результаты работы могут быть использованы в ИХКГ СО РАН, Институте катализа СО РАН, Институте неорганической химии СО РАН, химическом и физическом факультетах МГУ, Институте химической физики РАН, Институте физической химии им. Л.Я. Карпова, Санкт-Петербургском университете, Новосибирском государственном университете и многих других организациях, занимающихся исследованием фотофизики и фотохимии молекулярных систем.

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

15 апреля 2020г.