

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки Института химической физики

им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук,

доктор химических наук, профессор

**В. А. Надточенко**

«12» апреля 2017 г.



## ОТЗЫВ

**ведущей организации на диссертационную работу Вусович Ольги Владимировны «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия**

**Общая характеристика работы.** Диссертация «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных» выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета и в лаборатории фотофизики и фотохимии молекул физического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

**Актуальность работы.** Изучение связи физико-химических свойств хинолоновых производных и ванилинов с их структурой до сих пор остается актуальным, из-за использования этих соединений в качестве предшественников для синтеза различных соединений, обладающих биологическими (фармакологическими) свойствами и фотоактивностью. Для успешного применения ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 в качестве основы для синтеза лекарственных препаратов необходимы фундаментальные знания их поведения в водных растворах с различными значениями рН. Диссертационная работа О.В. Вусович, целью которой является установление связи спектрально-люминесцентных, фотохимических свойств ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий, несомненно, является актуальной.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (115 наименований), 2-х приложений. Объем диссертационной работы – 135 страниц. Работа содержит 43 рисунка и 29 таблиц и по формальным признакам соответствует требованиям ВАК РФ по оформлению кандидатских диссертаций.

Во введении О.В. Вусович обоснована актуальность темы, научная и практическая значимость, достоверность полученных результатов, сформулированы цели и задачи исследования, описаны предмет и объекты исследования, методология и методы диссертационного исследования, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, обозначены личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы (доклады на российских международных конференциях) и публикациях, в которых излагаются основные результаты диссертационной работы. В конце обзора дано заключение, в котором отмечена необходимость исследования фотофизических процессов, протекающих в молекулах ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151.

В литературном обзоре представлен анализ химических реакций, протекающих в растворах ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151. Описаны квантово-химические методы расчета и обоснован выбор полуэмпирического метода. Показана роль водородной связи и процессов переноса протона в реакционной способности молекул и особенности влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений.

В главе 2 объекты и методы исследования обоснован выбор объектов исследования, приведены структурные формулы, описаны физико-химические методы исследования, приведен перечень использованного оборудования для экспериментального исследования соединений. Изложена суть методов ЧПДП/с и МЭСП. Соотношения эффективностей фото процессов, протекающих в представленных молекулах, исследованы в рамках фундаментального подхода, включающего в себя сравнение экспериментальных данных с результатами квантово-химических методов расчета. Это позволило проинтерпретировать связь между внутренними процессами и способностью на взаимодействие со средой.

В третьей главе представлены результаты исследования фотофизических и фотохимических свойств природных фенолов: ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты. Установлено, что механизмы формирования флуоресценции ванилина и изованилина в воде различаются при возбуждении в 290 нм и 350 нм. При возбуждении флуоресценции в коротковолновую часть спектра (~ 270 нм и выше) наблюдается резкое уменьшение интенсивности флуоресценции. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что наличие в вышеуказанной области электронных состояний  $\pi\sigma^*$  или  $\pi\pi^*$  типов приводят к интенсивной интеркомбинационной конверсии в триплетные  $\pi\pi^*$  состояния, что может быть причиной такой зависимости.

Кислотно-основные свойства ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях различаются:  $pK_a^*$  ванилина и изованилина при возбуждении уменьшается, для ванилиновой кислоты:  $pK_{a1}$  увеличивается, а  $pK_{a2}$  уменьшается. В  $S(\pi\pi^*)$  состояниях нейтральных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты при возбуждении происходит увеличение электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, а в  $S(\pi\sigma^*)$  и  $(\pi\pi^*)$  состояниях – уменьшение. В нейтральных формах молекул протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. В возбужденном

состоянии как в ванилине, так и изованилине образуются два активных центра: атом кислорода карбонильной группы и гидроксид-ион. Вероятность подхода протона к каждой из этих групп примерно одинакова. Именно по этим центрам будет происходить межмолекулярное взаимодействие. А также в главе три установлены зависимости фотораспада ионных форм ванилина от длины волны излучения при возбуждении излучением XeCl, XeBr или KrCl эксилламп.

В четвертой главе представлены экспериментальные и теоретические исследования фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в молекулах карбостирила и карбостирила 151 в зависимости от их строения, значения рН среды и длины волны возбуждения: анализ возможных путей дезактивации энергии возбуждения; образование протолитических форм; соотношение излучательных и безызлучательных каналов дезактивации энергии электронного возбуждения; значения констант скоростей фотофизических процессов (внутренней и интеркомбинационной конверсий), протекающих после поглощения света в ионных формах; схемы возможных фотохимических реакций исследуемых молекул. Автор указывает на то, что введение фторметильной группы в четвертом положении карбостирила приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от гидроксильной группы в возбужденном состоянии и отсутствию флуоресценции нейтральной формы в водных растворах по сравнению с карбостирилом. Самая интенсивная флуоресценция карбостирила 151 зафиксирована когда молекула находится в катионной форме, а карбостирила - в анионной форме. Самая длинноволновая флуоресценция зафиксирована для таутомерной формы – цвиттериона.

В конце диссертации дано заключение и приведены выводы, в которых:

- отмечена зависимость фотофизических и фотохимических свойств ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты от их структуры, природы растворителя, длины волны и интенсивности возбуждающего излучения;
- проанализированы значения стоксового сдвига ванилина в различных растворителях;
- объяснена слабая флуоресценция ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты;
- показано, что кислотные свойства при возбуждении: ванилина и изованилина – уменьшаются; ванилиновой кислоты при формировании анионной – увеличивается, а дианионной формы – уменьшается;
- показано, как формируются переходы основных и возбужденных синглетных  $\pi\pi^*$ ,  $\pi\sigma^*$   $\pi\pi^*$  природы состояний нейтральных и заряженных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты.
- установлено, что галоген-замещение в карбостириле 151 увеличивает вероятность отрыва протона водорода от ОН группы в возбужденном состоянии;
- установлена зависимость процессов переноса и фотопереноса протона и излучательной способности исследуемых карбостирилов;
- показано, что для карбостирилов наряду с заряженными формами в возбужденном состоянии существует цвиттерион, который имеет самую длинноволновую флуоресценцию.

Выводы диссертации полностью соответствуют поставленным целям исследования, а диссертационная работа в целом расширяет представления о механизмах формирования флуоресценции природных фенолов и карбостирилов и их ионных форм и о реакционной способности исследуемых молекул с их строением и условиями осуществления фотохимической реакции.

Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертации. Результаты диссертации О.В. Вусович полно отражены в 14 опубликованных работах, в том числе 6 статей в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (из них 5 статей в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science и Scopus), 4 статьи в изданиях, индексируемых в Web of Science, 1 статья в сборнике научных трудов, 3 статьи в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

По диссертации имеются следующие вопросы и **замечания**:

1. В литературном обзоре приводится анализ различных методов квантово-химических расчетов. В работе не представлены данные о том, согласуются ли полученные данные с теоретическими расчетами других авторов, например, С.Г. Семенова?
2. В расчетах методом МЭСП для карбостирилов приведены минимумы значений электростатических потенциалов на гидроксильной, карбонильной, метильной, фторметильной группах. Означает ли это, что имеющиеся минимумы значений МЭСП на фторметильной группе являются возможным местом присоединения протона? Кроме того, из таблицы 29 не ясно, какую природу имеет  $S_1$  состояние карбостирилов,  $\pi\pi^*$ - или  $n\pi^*$ -природу?
3. Фотохимические свойства ванилина описаны в диссертации и практически не отражены в автореферате. В работе приведен сравнительный анализ фотораспада ванилина в зависимости от различных источников облучения (308, 222, 283 нм). В качестве замечания стоит отметить, что представленные результаты носят скорее формальный характер, а именно, нет подробного анализа кинетических кривых, не приведены константы скорости реакций и не обсуждаются квантовые выходы фото процессов.
4. В диссертации встречаются неточные формулировки и стилистические ошибки, так, например, на стр. 26 неудачная фраза: «Временной интервал данного процесса может длиться разнообразное количество времени», по-видимому, следует понимать, что время протекания реакции может варьироваться от фемтосекунд до нескольких часов.
5. На стр. 41 и в автореферате стр. 6 на рисунке названия объектов исследования в подписи к рисунку не соответствуют порядку изображенных структур (ванилин и изованилин).
6. В диссертации и автореферате в таблицах 1 и 3 не указаны погрешности измерений.

Стоит отметить, что вышеперечисленные замечания носят информативный и пояснительный характер и не затрагивают основных выводов и достижений работы Вусович О.В.

Результаты диссертации О.В. Вусович представляют научный и практический интерес и могут быть использованы в следующих организациях: Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Кубанский государственный технологический университет, Харьковская медицинская академия последипломного образования, Институт биоорганической химии НАН Беларуси (г. Минск) и Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси (г. Минск).

Считаем, что диссертация «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных» по тематике, объектам и методам исследования, представленным на защиту, новым научным положениям соответствует паспорту специальности - 02.00.04 - Физическая химия: п. 1 – «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»;

п. 4 – «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»;

п. 5 – «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»;

п. 10 – «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

По актуальности, новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов работа отвечает всем требованиям п.9. «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а автор – Вусович Ольга Владимировна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия. Диссертационная работа и отзыв обсуждены и одобрены на семинаре лаборатории модифицированных полимерных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, протокол № 2 от 30 марта 2017 г.

Отзыв составил

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией модифицированных полимерных систем отдела полимеров и композиционных материалов ФГБУН Института химической физики им. Семенова Российской академии наук



Анна Борисовна Соловьева

Адрес: 119991 Москва, ул. Косыгина 4.

Тел.: (495)939-7200 факс: (495)651-2191, <http://www.chph.ras.ru>, [icp@chph.ras.ru](mailto:icp@chph.ras.ru)

«31» марта 2017 г.