

Отзыв официального оппонента

на диссертацию 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.

Актуальность работы.

Важность исследования фотоники хинолоновых производных и ванилинов связана с использованием их в качестве компонентов активных сред для лазеров на растворах органических соединений, люминофоров, флуоресцентных меток, лекарственных препаратов. Особенностью строения этих соединений является наличие в их структурах кислородосодержащих групп, приводящее к большому многообразию фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в них при фотовозбуждении. Среди различных процессов большой интерес представляют внутри- и межмолекулярные процессы переноса протона, часто приводящие, с одной стороны, к созданию новых эффективных люминофоров, а с другой стороны, нередко сопровождающиеся усилением процессов безызлучательной дезактивации энергии, которые приводят к падению квантовых выходов флуоресценции.

Структура работы.

Текст диссертационной работы содержит четыре главы. В первой главе представлен литературный обзор, посвященный анализу химических реакций, протекающих в растворах ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151. Обсуждены особенности влияния внутри- и межмолекулярных взаимодействий на спектрально-люминесцентные характеристики исследуемых соединений. Описаны квантово-химические методы расчета и обоснован выбор ЧПДП/с и МЭСП, которые довольно точно показывают значения энергии и структуры изучаемых систем.

Вторая глава диссертации связана с методическими вопросами работы: приводится описание объектов и методов исследования. Объекты исследования: 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), 3-гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин), 4-гидрокси-3-метоксибензойная кислота (ванилиновая кислота), 7-гидрокси-хинолон-2,7-окси-4-(3-метил)-хинолон-2 (карбостирил), 7-гидрокси-хинолон-2,7-окси-4-(3-фторметил)-хинолон-2 (карбостирил 151). Описаны физико-химические методы исследования и приведен перечень использованного оборудования для экспериментального исследования соединений. Изложена суть методов ЧПДП/с и МЭСП.

В третьей главе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств нейтральных и ионных форм ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты. Впервые установлено, что ванилин и изованилин при возбуждении существует в трех, а ванилиновая кислота – в четырех протолитических формах. Анализ значений pK_a и $pK_a^{Ф-К}$ показывает, что ванилин обладает более кислотными свойствами в основном состоянии и более основными свойствами в возбужденном состоянии по сравнению с изованилином. В нейтральных формах ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты протоноакцепторным центром является карбонильный кислород. Выявлено, что во всех ионных формах ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты длинноволновый переход $S_0 \rightarrow S_1^*$ имеет природу $\pi\pi^*$ типа. В построенных схемах фотофизических процессов, протекающих в исследуемых молекулах, показаны пути дезактивации энергии возбуждения по каналам внутренней и интеркомбинационной конверсий. Для всех протолитических форм ванилина существует зависимость интенсивности флуоресценции от длины волны возбуждения. При возбуждении в коротковолновую часть спектра поглощения (~ 270 нм и выше) наблюдается резкое уменьшение интенсивности флуоресценции. Данными квантово-химических расчетов показано, что наличие в схеме

электронно-возбужденных состояний в данной области – $S(\pi\sigma^*)$ - или $S(\pi\pi^*)$ -уровней приводит к эффективной интерконверсии в триплетные $\pi\pi^*$ состояния и отсутствию флуоресценции. В работе также рассмотрено спектрально-люминесцентное поведение различных ионных форм ванилина в воде под действием ультрафиолетового и видимого излучения. Установлены зависимости фотораспада под действием XeCl, XeBr, KrCl эксимерных ламп от длины волны излучения для ионных форм ванилина.

В четвертой главе изложены результаты исследования спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств карбостирила и карбостирила 151. В результате квантово-химических расчетов построены схемы фотофизических процессов, протекающих в исследуемых молекулах, показаны пути дезактивации энергии возбуждения, а также предложены схемы возможных фотохимических реакций исследуемых молекул. Показано, что процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность карбостирила и карбостирила-151. Наиболее интенсивной флуоресценцией обладают в карбостириле – анионная форма, а в карбостириле-151 – катионная форма. Для карбостирила и карбостирила 151 кроме заряженных форм – анионной и катионной – в возбужденном состоянии существует цвиттерийон. Введение CF_3 -группы приводит к увеличению вероятности отщепления протона от гидроксильной группы в возбужденном состоянии и отсутствию флуоресценции нейтральной формы в водных растворах карбостирила 151 по сравнению с карбостирилом.

Научная новизна полученных результатов не оставляет сомнений. В работе впервые установлены механизмы первичных фотофизических процессов, протекающих в молекулах ароматических соединений: карбостирил, карбостирил 151, ванилин, изованилин, ванилиновая кислота и определены константы скоростей этих процессов. Выявлены причины экспериментально наблюдаемых изменений в каналах интеркомбинационной конверсии для различных ионных форм этих соединений. Показано, что возбуждение в коротковолновую часть спектра поглощения ванилина в водном растворе приводит к активации интеркомбинационной конверсии и исчезновению флуоресценции. Проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в протолитических формах изученных соединений.

Описаны процессы переноса и фотопереноса протона в хинолоновых производных (карбостирил и карбостирил 151). Выявлены закономерности влияния CF_3 -группы на излучательную активность хинолонов.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов работы следуют из согласованности основных расчетных и экспериментальных результатов, при получении которых использовался комплексный подход, включающий современные физические и квантово-химические методы исследования.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 14 научных работах, в числе которых: 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. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Практическая значимость:

Полученный результат важен как для развития теоретических представлений о фотофизике и фотохимии соединений, активных в процессах фотопереноса протона, так и для использования таких соединений в практике, в частности, для разделения представителей ванилинового ряда в процессах лигнификации и делигнификации, разделения ванилина и изованилина в смеси. Ограничение перехода карбостирила в возбужденном состоянии в таутомерную форму с сильным разделением зарядов –

пвиттерион приведет к увеличению срока службы его в качестве кислотно-основного флуоресцентного индикатора лекарственных препаратов (маркера).

Вместе с тем стоит сделать следующие замечания по работе:

1. В диссертации на стр. 31 «Для того, чтобы описать фотохимические и фотофизические процессы в молекуле, необходимо наряду с экспериментальными данными иметь сведения об энергии, времени жизни и структуре электронно-возбужденных состояний.» о каких экспериментальных данных идет речь?
2. В диссертации стр. 41 и в автореферате стр. 6 на рисунке названия объектов исследования не соответствует порядку структур на рисунке (ванилин и изованилин, а также карбостирил и карбостирил 151).
3. В диссертации на стр. 42 C_2H_5OH индексы нижние.
4. Синтаксические ошибки: в диссертации на стр. 26, 27, 28, 44.
5. По разделу 3.6 «Фотохимические свойства ванилина»: не представлены продукты фотолиза.
6. Данные в таблице 21 «Параметры для геометрии возбужденного состояния, рассчитанные по результатам программы «Bond.exe», непонятно где используются?
7. В схеме на рис. 9 автореферата не обозначено возбужденное состояние карбостирила.

Однако отмеченные замечания не снижают научную и практическую ценность работы. Представленная диссертация Вусович Ольги Владимировны «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в редакции от 21 апреля 2016 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Вусович Ольга Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических основ регуляции биологических систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук


Татиколов Александр Сергеевич

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4;
Тел.: +7(495)135-7171;

Email: tatikolov@sky.chph.ras.ru; <http://ibcp.chph.ras.ru>

Подпись А.С. Татиколова заверяю

Ученый секретарь ИБХФ РАН,

к.б.н.



С.И. Скалацкая

«12» апреля 2017 г.