

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.23, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 11 мая 2017 года публичной защиты диссертации Вусович Ольги Владимировны «Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

На заседании присутствовали 20 из 25 членов диссертационного совета, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

1.	Мамаев Анатолий Иванович, председатель диссертационного совета	д-р хим. наук	02.00.04
2.	Борило Людмила Павловна заместитель председателя диссертационного совета	д-р техн. наук	02.00.01
3.	Водянкина Ольга Владимировна, заместитель председателя диссертационного совета	д-р хим. наук	02.00.04
4.	Кузнецова Светлана Анатольевна, ученый секретарь диссертационного совета	канд. хим. наук	02.00.01
5.	Баранникова Светлана Александровна	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
6.	Ивонин Иван Варфоломеевич	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
7.	Коботаева Наталья Станиславовна	д-р хим. наук	02.00.04
8.	Козик Владимир Васильевич	д-р техн. наук	02.00.01
9.	Колпакова Нина Александровна	д-р хим. наук	02.00.01
10.	Крайденко Роман Иванович	д-р хим. наук	02.00.01
11.	Курзина Ирина Александровна	д-р физ.-мат. наук	02.00.01
12.	Майер Георгий Владимирович	д-р физ.-мат. наук	02.00.04
13.	Малиновская Татьяна Дмитриевна	д-р хим. наук	02.00.01
14.	Манжай Владимир Николаевич	д-р хим. наук	02.00.04
15.	Отмахов Владимир Ильич	д-р техн. наук	02.00.04
16.	Паукштис Евгений Александрович	д-р хим. наук	02.00.04
17.	Полещук Олег Хемович	д-р хим. наук	02.00.04
18.	Сачков Виктор Иванович	д-р хим. наук	02.00.01
19.	Соколова Ирина Владимировна	д-р физ.-мат. наук	02.00.04
20.	Чайковская Ольга Николаевна	д-р физ.-мат. наук	02.00.04

**Заседание провел председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Мамаев Анатолий Иванович.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить О.В. Вусович учёную степень кандидата химических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.23**

**на базе федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования**

**«Национальный исследовательский Томский государственный университет»**

**Министерства образования и науки Российской Федерации**

**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 11.05.2017, № 13

О присуждении **Вусович Ольге Владимировне**, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства природных фенолов и хинолоновых производных»** по специальности **02.00.04** – Физическая химия, принята к защите 28.02.2017, протокол № 9, диссертационным советом Д 212.267.23 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 748/нк от 22.06.2016).

Соискатель **Вусович Ольга Владимировна**, 1977 года рождения.

В 2000 году соискатель окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2003 году соискатель очно окончила аспирантуру Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Работает в должности старшего преподавателя кафедры управления инновациями (в период подготовки диссертации по совместительству работала в должности научного сотрудника лаборатории фотофизики и фотохимии молекул) в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования Российской Федерации.

Диссертация 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» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, **Чайковская Ольга Николаевна**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», кафедра оптики и спектроскопии, профессор (в период подготовки диссертационной работы – физический факультет, декан).

Официальные оппоненты:

**Татиколов Александр Сергеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, лаборатория физико-химических основ регуляции биологических систем, ведущий научный сотрудник

**Егоров Николай Борисович**, кандидат химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов (№ 43), доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук**, г. Москва, в своём положительном отзыве, подписанном **Соловьевой Анной Борисовной** (доктор химических наук, профессор, лаборатория модифицированных полимерных систем, заведующий лабораторией), указала, что изучение связи физико-химических свойств хинолоновых производных и ванилинов с их структурой остается актуальным из-за использования этих соединений в качестве предшественников для синтеза различных соединений, обладающих биологическими (фармакологическими) свойствами и фотоактивностью. Для успешного применения изученных

соединений в качестве основы для синтеза лекарственных препаратов необходимы фундаментальные знания их поведения в водных растворах с различными значениями pH. О.В. Вусович установлено, что механизмы формирования флуоресценции ванилина и изованилина в воде различаются при возбуждении в 290 нм и 350 нм. 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. В диссертации 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 формы увеличиваются, а её дианионной формы уменьшаются; 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 галогензамещение в карбостириле 151 увеличивает вероятность отрыва протона водорода от гидроксильной группы в возбужденном состоянии; установлена зависимость процессов переноса и фотопереноса протона и излучательной способности исследуемых карбостиролов; показано, что для карбостиролов, наряду с заряженными формами, в возбужденном состоянии существует цвиттерион, который имеет самую длинноволновую флуоресценцию. Диссертационная работа расширяет представления о механизмах формирования флуоресценции природных фенолов и карбостиролов и их ионных форм и о реакционной способности исследуемых молекул с их строением и условиями осуществления фотохимической активности и представляет научный и практический интерес.

Соискатель имеет 23 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации – 14 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях –

6 (из них 5 – в российских журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science и Scopus), в изданиях, индексируемых Web of Science – 4, в сборнике научных трудов – 1, в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций – 3. Общий объем работ – 5,73 п.л., авторский вклад – 2,28 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные работы по теме диссертации, опубликованные 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, и в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. Васильева Н. Ю. Экспериментальное и квантово-химическое изучение электронно-возбужденных состояний протолитических форм ванилина / Н. Ю. Васильева, **О. В. Вусович**, Н. М. Кожевникова, Л. М. Кондратьева, С. В. Носкова, И. В. Соколова, О. Г. Шадринцева // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – Т. 15, № 3. – С. 267–270. – 0,3 / 0,12 п.л.

2. **Вусович О. В.** Квантово-химическое изучение переноса протона и фотопроцессов в хинолоновых производных / Н. Ю. Васильева, О. В. Вусович, Н. М. Кожевникова // Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 300–306. – 0,6 / 0,2 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Vasil'eva N. Yu. Quantum-chemical study of proton transfer and photoreactions of quinolone derivatives / N. Yu. Vasil'eva, **O. V. Vusovich**, N. M. Kozhevnikova // High Energy Chemistry. – 2002. – Vol. 36, is. 4. – P. 265–271. – DOI: 10.1023/A:1016229507977

3. Васильева Н. Ю. Спектрально-люминесцентные свойства протолитических форм замещенных хинолона-2 / Н. Ю. Васильева, **О. В. Вусович**, Т. Н. Копылова, Л. Г. Самсонова, А. В. Резниченко, М. А. Тавризова // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2080–2084. – 0,4 / 0,12 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Vasil'eva N. Yu. Spectral and luminescence properties of the protolytic forms of quinolone-2 derivatives / N. Yu. Vasil'eva, T. N. Kopylova, L. G. Samsonova, **O. V. Vusovich**, A. V. Reznichenko, M. A. Tavrizova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – Vol.76, is. 11. – P. 1893–1897.

4. **Вусович О. В.** Сравнение фотолиза ванилина и изованилина в водных растворах / О. В. Вусович, И. Н. Лапин, В. А. Светличный, Н. Б. Сульимова, О. Н. Чайковская // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 11. – С. 72–75. – 0,46 / 0,19 п.л.

*в переводной версии журнала:*

**Vusovich O. V.** Comparison of vanillin and isovanillin photolysis in aqueous solutions / O. V. Vusovich, I. N. Lapin, V. A. Svetlichnyi, N. B. Sul'timova, O. N. Tchaikovskaya // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 56, is. 11. – P. 1287–1291. – DOI: 10.1007/s11182-014-0174-1

5. **Вусович О. В.** Исследование протолитических форм ванилиновой кислоты в основном и возбужденном состояниях / О. В. Вусович, О. Н. Чайковская, И. В. Соколова, Н. Ю. Васильева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 1. – С. 13–17. – 0,54 / 0,22 п.л.

*в переводной версии журнала:*

**Vusovich O. V.** Proteolytic equilibria of vanillic acid in the ground and excited states / O. V. Vusovich, O. N. Tchaikovskaya, I. V. Sokolova, N. Yu. Vasil'eva // Journal of Applied Spectroscopy. – 2016. – Vol. 83, is. 1. – P. 8–11. – DOI: 10.1007/s10812-016-0234-0

На автореферат поступило 5 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **Е. А. Вайтулевич**, канд. хим. наук, доц., доцент кафедры Общей химии и химической технологии Национального исследовательского Томского политехнического университета, *с замечаниями*: непонятно, каким образом были получены результаты, представленные на рис. 3, поскольку ранее по тексту было сказано, что в качестве растворителей использовали воду, этиловый спирт, четыреххлористый углерод и ацетонитрил; неясно, с чем связано влияние природы растворителя на оптические свойства выбранных объектов исследования.
2. **Ю. В. Савиных**, д-р хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории

природных превращений нефти Института химии нефти СО РАН, г. Томск, *с замечаниями*: пакет квантово-химических расчетов обозначен двумя способами – ЧПДПс и ЧПДП/с; не указаны растворители, в которых сняты спектры поглощения и флуоресценции; следовало уточнить фразу «...образуется два протоноакцепторных центра: около атомов кислорода карбонильной и O<sup>-</sup> групп»; порядок названия молекул в подписи к рисунку 1 не соответствует структурным формулам молекул; в таблице 2 название последней колонки содержит неточность.

3. **С. А. Малиновская**, канд. хим. наук, доцент кафедры «Нефтегазовое дело, химия и экология» Дальневосточного государственного университета путей сообщения, г. Хабаровск, *без замечаний*. 4. **Д. М. Могнонов**, д-р хим. наук, проф., главный научный сотрудник лаборатории химии полимеров Байкальского института природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, *с замечаниями*: на рисунке (С. 6) названия объектов исследования не соответствуют порядку структур на рисунке; из автореферата неясно, как определяли вероятность подхода протона к группам. 5. **Е. В. Фесик**, канд. хим. наук, доц., старший научный сотрудник Научно-образовательного центра газодинамических исследований Самарского национального исследовательского университета имени академика С.П. Королева, *с замечанием* об отсутствии описания механизма первичных фотофизических процессов.

В отзывах отмечается, что актуальность темы диссертационной работы обусловлена потребностью в исследуемых соединениях, поиском удобных и доступных технологий получения этих соединений, обладающих ценными и полезными свойствами, а также поиском новых, экономически более эффективных и экологически чистых методов очистки природных и сточных вод, позволяющих полностью разрушить токсичные органические соединения или переводить их в безвредные вещества. В диссертации О.В. Вусович впервые объяснен факт «аномально» большого стоксова сдвига в ванилине; показано, что в основном и возбужденном состояниях ванилин и изованилин существует в трех, а ванилиновая кислота – четырех протолитических формах; установлено, что в нейтральных формах ванилиновых молекул протоноакцепторным центром является карбонильный кислород; доказано существование таутомерной формы в карбостирилах; показано, что образование ионных форм исследованных соединений будет влиять на химические реакции, протекающие в растворах ванилина, изованилина, ванилиновой

кислоты при изменении рН; выявлены причины экспериментально наблюдаемых изменений в каналах интеркомбинационной конверсии для различных ионных форм рассматриваемых соединений; проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в протолитических формах излученных соединений, выявлены закономерности влияния  $\text{CF}_3$  группы на излучательную активность хинолонов. Полученные результаты имеют большое практическое значение для синтеза производных ванилина, обладающих биологической активностью, а также производных изованилина – потенциальных лигандов для металлокомплексов. Работа О.В. Вусович вносит вклад в понимание фотохимических процессов, протекающих в природных фенолах и хинолоновых производных. Выявление механизмов деградации энергии возбуждения в молекулах важно как с точки зрения понимания механизмов фотодетоксикации в природных условиях, так и с практической точки зрения для создания оптимальных условий ремедиационных мероприятий в природе, а также для разработки технологии создания люминесцентных солнечных концентраторов на основе органических молекул. Обнаруженные таутомерные формы с сильным разделением зарядов (цвиттерион) в возбужденном состоянии объяснили факт самой длинноволновой флуоресценции в молекулах. Особый практический интерес вызывают результаты по влиянию внутри- и межмолекулярных процессов переноса протона с образованием ионных форм, сопровождающиеся усилением и/или уменьшением процессов безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **А.С. Татиколов** является известным специалистом в области исследования кинетических закономерностей переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей органической природы, кинетики и механизма фотохимических процессов, изучения природы и механизмов межмолекулярных взаимодействий в растворах; **Н.Б. Егоров** является известным специалистом в области изучения механизмов и закономерностей фотолиза комплексных органических соединений в растворах; **Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН** известен своими фундаментальными работами и достижениями в области исследований механизмов фотохимических реакций органических соединений водных растворов, разработки закономерностей фото процессов с применением спектральных и квантово-химических методов.



**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований получены следующие новые научные результаты:**

*разработан* подход, включающий в себя квантово-химические расчеты и экспериментальные исследования, который позволил установить связь между фотохимическими свойствами и реакциями взаимодействия со средой для карбостирила, карбостирила 151, ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты;

*предложены* фотохимические механизмы формирования флуоресценции ванилина и изованилина в водном растворе при возбуждении в 290 нм и 350 нм;

*доказано*, что введение  $\text{CF}_3$  группы приводит к увеличению вероятности отрыва водорода от ОН группы в возбужденном состоянии и, как следствие, к отсутствию флуоресценции нейтральной формы в водных растворах карбостирила 151.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*доказаны положения* о том, что длинноволновый  $\pi\pi^*$ -переход нейтральных форм ванилина, изованилина протекает за счет переноса заряда с фенольной части и метокси-группы на карбонильную группу молекул; в возбужденных синглетных  $\pi\pi^*$ -состояниях по сравнению с основным наблюдается увеличение значения электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы, в  $\pi\sigma^*$ -состояниях – уменьшение; в состояниях, имеющих  $\pi\pi^*$ -природу, как во всех заряженных формах, значительно уменьшается заряд на карбонильном и гидроксильном кислородах, *вносящие вклад в представления* о механизмах формирования флуоресценции природных фенолов и карбостиролов и их ионных форм;

*показано*, что возбуждение в коротковолновую часть спектра поглощения ванилина в водном растворе приводит к активации интеркомбинационной конверсии и исчезновению флуоресценции;

*раскрыты* механизмы формирования флуоресценции карбостиролов и их ионных форм, а также что процессы переноса и фотопереноса протона значительно влияют на излучательную способность карбостирила и карбостирила 151, наряду с заряженными формами, в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов (цвиттерион), которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию;

*изучено* влияние  $\text{CF}_3$  группы на излучательную активность хинолонов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*определены* пределы и перспективы практического использования, полученных спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств ванилина, изованилина и ванилиновой кислоты, которые могут найти применение:

– при спектральном определении их содержания в случае одновременного присутствия в растворе, а также для их разделения и выделения методами ионного обмена или экстракции;

– в технологии очистки природных и промышленных вод;

*созданы* модели фотохимических реакций в основном и возбужденном состояниях карбостирала и карбостирала 151 для использования их в качестве флуоресцентных меток, а также в качестве предшественников для синтеза различных соединений обладающих биологической (фармакологической) активностью.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Полученные в работе результаты могут быть использованы специалистами, работающими в области физической химии и фотохимии, в том числе в Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН», Кубанском государственном технологическом университете (г. Краснодар), Институте биоорганической химии НАН Беларуси (г. Минск) и Институте молекулярной и атомной физики НАН Беларуси (г. Минск).

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*результаты получены* на современном сертифицированном научном оборудовании с использованием обоснованных калибровок; использованы современные методики сбора и обработки исходной информации;

*достоверность обеспечена* многократной воспроизводимостью полученных результатов в пределах погрешности;

*установлено* качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по тематике исследования.

Научные положения и выводы теоретически обоснованы, базируются на полученном экспериментальном материале, находятся в согласии между собой и не противоречат известным физико-химическим закономерностям.

**Личный вклад соискателя состоит в:** непосредственном участии в постановке, выборе методов и решении поставленных задач, анализе литературных источников по тематике диссертации; проведении экспериментов по исследованию фотореакций, внутри- и межмолекулярных водородных связей, влияния переноса протона на спектрально-люминесцентные свойства и фотопроцессы, протекающие в производных ванилина и хинолона; фотохимических свойств ванилина под действием лазерного излучения и эксиламп, обобщении и описании полученных физико-химических экспериментальных данных и квантово-химических расчетов, в подготовке научных публикаций по результатам исследования и выступлениях на конференциях с материалами работы.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с установлением связи спектрально-люминесцентных, фотохимических свойств ванилина, изованилина, ванилиновой кислоты, карбостирила и карбостирила 151 с особенностями внутри- и межмолекулярных взаимодействий, имеющей значение для развития спектроскопии и физической химии.

На заседании 11.05.2017 диссертационный совет принял решение присудить **Вусович О.В.** ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Мамаев Анатолий Иванович

Кузнецова Светлана Анатольевна

11.05.2017