

УДК 544.163.3

Т. С. Нинова, В. И. Бойко, Е. М. Хоменко, Г. И. Кобзев

**ПОЛВЕКА НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
ПРОФЕССОРА БОРИСА ФИЛИППОВИЧА МИНАЕВА
И 70 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ**



В статье освещены основные периоды жизни, научной и педагогической деятельности доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Украины Бориса Филипповича Минаева, а также дан краткий обзор избранных научных трудов ученого. Статья отражает весомые достижения Б. Ф. Минаева в научно-исследовательской деятельности и информирует научную общественность о достижениях ученого в области физической органической химии и молекулярной электроники. Материалы статьи знакомят читателя с кругом научных интересов Минаева Б. Ф., к которым относятся эффекты спин-орбитального взаимодействия в молекулах и их влияние на спектры, фотохимию, люминесценцию, проводимость, магнитные и химические свойства молекул. Борис Филиппович является автором концепции спин-катализа и ее применения в ферментативном, гомогенном и гетерогенном катализе. Он впервые рассчитал интенсивности атмосферных полос молекулярного кислорода, показал роль спин-орбитального взаимодействия в формировании магнитной фосфоресценции кислорода, разработал квантовую теорию фосфоресценции непредельных углеводородов и красителей, спинового расщепления в нулевом магнитном поле, сверхтонкой структуры в триплетном состоянии и влияния растворителя на эти параметры электронного парамагнитного резонанса.

Работы профессора Минаева Б. Ф. хорошо известны в мире, опубликованы в ведущих международных научных журналах и широко цитируются в мировой научной литературе. На сегодняшний день по данным всемирного агентства «Scopus» Минаев Б. Ф. имеет рейтинг Хирша $h = 21$ и входит в пятерку лучших ученых-химиков вузов Украины. Поздравляем профессора Минаева Б. Ф. с юбилеем!

Ключевые слова: спин-катализ, фосфоресценция, молекулярный кислород, спиновые эффекты, спин-орбитальное взаимодействие.

Заведующему кафедрой качества, стандартизации и органической химии ЧНУ профессору Б. Ф. Минаеву исполняется 70 лет со дня рождения 21 сентября сего года. Одновременно мы празднуем еще одну знаменательную дату – 50 лет его научной деятельности. Б. Ф. Минаев родился в Свердловске (ныне Екатеринбург) в семье служащих. Его отец, Филипп Прокопьевич, в это время работал зам. председателя Свердловского облисполкома, руководил УралМашем и другими крупными уральскими заводами, где создавалось оружие Победы. После войны отца направляли руководить Новгородским и Семипалатинским облисполкомами, министерством стройматериалов в Казахстане, так что семья часто переезжала из одного конца Союза в другой. Б. Ф. Минаев закончил школу в г. Караганде в 1962 г. Свои первые научные исследования он начал, будучи студентом второго курса физического факультета Томского госуниверситета (ТГУ). Окончив университет в 1967 году, Б. Ф. Минаев поступил в аспирантуру при ТГУ на кафедру оптики и спектроскопии. Уже тогда молодого аспиранта увлекали методы квантовой химии, которые он применял для расчета электронного строения и спектров молекул [1–4]. Под руководством профессора Н. А. Прилежаевой на кафедре оптики и спектроскопии ТГУ в те годы были созданы первые в Сибири лазеры и начали применяться первые ЭВМ для расчета молекул и их спектров. Наталья Александровна Прилежаева была ученицей академика А. Н. Теренина и рассказывала о его открытии триплетной природы фосфоресценции. Помимо спектров газового разряда, профессор Прилежаева интересовалась теорией возбужденных состояний молекул; она привила этот интерес и своему аспиранту.

В 1970 году Б. Ф. Минаев становится младшим научным сотрудником Сибирского физико-технического института, а через год переходит на кафедру органической химии ТГУ. В начале 1973 года он защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по теме «Эффекты спин-орбитального взаимодействия в оптических и ЭПР спектрах молекул и радикалов». Уже в ранних работах молодого ученого проявилась его тяга к глубокому осмыслению закономерностей в молекулярных спектрах различных классов соединений (от двухатомных молекул [4] до комплексов с переносом заряда [1] и биополимеров) на основе фундаментальных теорий. Б. Ф. Минаев разработал методы расчета эффектов спин-орбитального взаимодействия (СОВ) на основе теории самосогласованного поля Хартри-Фока и методов конфигурационного взаимодействия для возбужденных состояний. Учет СОВ и расчеты времени жизни фосфоресценции ароматических молекул позволили Б. Ф. Минаеву впервые объяснить роль прочно связанных σ -электронов в спектрах этого широкого класса органических соединений [2–5]. Ранее $\sigma \rightarrow \pi^*$ переходы практически не учитывались: окраска органических молекул и красителей справедливо объяснялась за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов [5]. Для объяснения времени жизни фосфоресценции [1–5] $\sigma \rightarrow \pi^*$ переходы являются главным источником «заимствования интенсивности» для запрещенного триплет-синглетного $T \rightarrow S$ излучения, поэтому молодой аспирант вынужден был много внимания уделить изучению возбуждений σ -электронов. Б. Ф. Минаев показал, что первые $\sigma \rightarrow \pi^*$ переходы в ароматических соединениях попадают в ближнюю УФ область, но имеют малую интенсивность и потому перекрыты интенсивными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами [2–4]. Работая на кафедре органической химии ТГУ, Б. Ф. Минаев развил теорию спектров комплексов с переносом заряда на основе нитробензола и его производных и объяснил свойства комплексов Мезенгеймера [6]. Опыт исследования эффектов СОВ позволил Минаеву в то время провести первые систематические расчеты анизотропии g -фактора

на основе теории самосогласованного поля для большой серии радикалов [7]. Четверть века спустя, он провел первые неэмпирические расчеты g -факторов совместно с коллегами из Швеции и этот приоритет является ныне общепризнанным [8, 9].

С 1974 по 1988 год Б. Ф. Минаев работал в Карагандинском госуниверситете (КарГУ), сначала доцентом кафедры теоретической физики, а затем заведующим кафедрой физической химии. В 1984 г. в КарГУ была создана вторая в Советском Союзе кафедра квантовой химии, которую возглавил профессор Минаев. За это время он подготовил семь кандидатов и двух докторов наук. Его научная школа заняла прочные позиции в квантовой химии бывшего СССР и приобрела широкую известность за рубежом. Здесь, в КарГУ, профессор Минаев разрабатывает свою знаменитую теорию интенсивностей свечения синглетного кислорода в газовой фазе и в растворах. Эту теорию Б. Ф. Минаев впервые доложил в 1982 году на всесоюзной школе по квантовой химии под Карагандой, однако широкое признание теория получила только после 1997 года, когда немецкие физики провели прямую экспериментальную проверку ее на основе импульсных экспериментов [10, 11]. В 1984 году Б. Ф. Минаев защитил докторскую диссертацию по химии «Теоретический анализ и прогнозирование эффектов СОВ в молекулярной спектроскопии и химической кинетике». В письме за подписью академика В. А. Легасова экспертный совет ВАК СССР разрешил Б. Ф. Минаеву защиту без написания диссертации. Защита прошла в Ордена Ленина Институте химической физики АН СССР в Москве и вызвала большой интерес в научных кругах.

Усиление хаоса по мере развала СССР заставило Минаева уехать из Казахстана. Он был приглашен по конкурсу на должность зав. кафедрой химии в филиал КПИ в Черкассах и с февраля 1988 года работал в этом вузе, который позднее был преобразован в ЧГУ. Одновременно профессор Минаев читал лекции по квантовой химии в ЧНУ им. Б. Хмельницкого. В 2007 г. он перешел на должность заведующего кафедрой качества, стандартизации и органической химии Черкасского национального университета им. Б. Хмельницкого. Таким образом, вот уже четверть века в Черкассах проводятся исследования электронного строения, спектров и химической реакционной способности молекул с учетом спин-орбитального и других слабых магнитных взаимодействий, начало которым положено трудами профессора Минаева. Помимо традиционного подхода к магнетохимии, когда магнитные возмущения учитываются для расчета сверхтонкой структуры в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) радикалов или ядерного магнитного резонанса (ЯМР) диамагнитных молекул, в работах Минаева упор делается на роль триплетных состояний в химии, молекулярной электронике, биохимии и катализе при учете СОВ, спин-спинового взаимодействия, анизотропии g -фактора и других магнитных взаимодействий [12, 13].

Химически стабильные вещества, которые существуют при обычных условиях, как правило, диамагнитны, то есть имеют синглетное основное состояние: из-за насыщения химических валентностей все спины спарены, полный спин равен нулю. Первое возбужденное состояние таких молекул всегда является триплетным (T_1) и характеризуется наличием двух неспаренных электронных спинов [8]. Триплетные состояния многих молекул являются фотохимически стабильными и хорошо изучены в спектрах фосфоресценции, ЭПР, а также с помощью Т-Т переноса энергии в кристаллах, стеклах и в жидких растворах [8]. Поскольку спонтанный переход из T_1 -состояния в основное синглетное состояние (S_0) запрещен по спину и разрешается только за счет слабого спин-орбитального взаимодействия, которое слегка смешивает синглеты и триплеты, T_1 -состояние является метастабильным. Неудивительно, что многие фотохимические реакции идут через промежуточное T_1 - состояние. На кафедре проводятся многочисленные расчеты электронных механизмов фотохимических

реакций с учетом COB, в частности, для T-S переходов в промежуточных бирадикалах [13–18]. Б. Ф. Минаев показал также, что роль триплетных состояний гораздо шире и не исчерпывается только фотохимическими процессами: он давно высказывает мысль о том, что почти вся химия диамагнитных веществ закодирована в свойствах неспаренных электронов возбужденного триплетного состояния [8, 11, 12]. Когда реагирующие молекулы проходят стадию активированного комплекса, их электронная структура гораздо ближе к свойствам триплетта, чем к свойствам основного S_0 состояния. Эта идея получена из теоретических расчетов методами квантовой химии и кажется сейчас очевидной, хотя ее экспериментальная проверка очень сложна. Ведь все измерения в химии проводятся над стабильными молекулами и исследовать переходное состояние в реакции можно только косвенными методами химической кинетики. Решая же уравнение Шредингера, мы можем рассчитать и нестабильную молекулу и любое ее возбужденное состояние. Такие расчеты переходных состояний в ряде химических реакций показали, что распаривание и переворот спинов могут осуществляться в ходе темновых (а не только фотохимических) превращений. Спин-орбитальное взаимодействие в активированном комплексе может эффективно смешивать S и T состояния, переключая каналы химических реакций и получая больший выигрыш в обменной энергии, которая в основном управляет химической связью. Если затраты энергии на преодоление энергетического активационного барьера химической реакции можно сравнить с тараном, ломающим крепостную стену, то слабое спин-орбитальное взаимодействие можно сравнить с маленьким ключом, легкий поворот которого открывает крепостные ворота. По такому же принципу действуют и многие катализаторы, в частности, ферменты, хотя роль спина в катализе может быть и более сложной; при этом важную роль могут играть не только магнитные взаимодействия, но и спиновый обмен с катализатором [13–18]. Например, окисление органических веществ сильно экзотермично, что и обеспечило быструю эволюцию аэробных форм жизни после возникновения фотосинтеза на Земле (первых сине-зеленых водорослей) и появления кислорода в атмосфере 1.4 миллиарда лет назад. Заметим при этом, что вся живая материя термодинамически неустойчива в смысле возможного сгорания в кислороде воздуха [13]. Однако вся биосфера Земли вполне устойчива, что, по сути, противоречит основным принципам термодинамики. Этот парадокс объясним в силу кинетических спиновых запретов для реакций триплетного кислорода. До работ Б. Ф. Минаева [13–14] в биохимии не существовало ясного представления о роли этих запретов и о том, как они преодолеваются в живой материи (в дыхательной цепи и в клеточном окислении углеводов, жиров, липидов). Кислород парамагнитен, а большинство органических питательных веществ и продукты их окисления – диамагнитны. В силу запрета по спину горение органических топлив требует начальной активации в виде высокотемпературной стадии зажигания – создания начальных радикалов [15]. Радикально-цепной процесс горения дает неконтролируемое выделение энергии в виде тепла и света [15–17]. Ясно, что такой механизм окисления молекулярным кислородом не приемлем для живых клеток. В ходе метаболизма энергетические потребности клеток животных удовлетворяются за счет энергии, высвобождающейся при окислении органических соединений с участием кислорода [13]. Эта энергия используется клеткой для проведения всех химических синтезов ДНК и белков, транспорта ионов, механической работы и деятельности мозга [18].

Все многообразные метаболические процессы и дающие энергию реакции подчиняются тонкому ферментативному контролю [18]. До сих пор оставался неясным вопрос о специфике спинового контроля в процессах биологического окисления молекулярным кислородом. Б. Ф. Минаевым совместно с коллегами из университета Стокгольма проведены квантово-химические расчеты электронного строения ряда

ферментов флавопротеидов и медь-аминоксидаз [14]. Эти ферменты образуют супероксид ион O_2^- , что происходит и при самопроизвольном окислении гемоглобина, ферредоксинов и адреналина [14]. Минаев впервые показал, почему окислительная атака молекулой O_2 происходит медленно и почему после присоединения первого электрона к кислороду дальнейшее восстановление протекает легко [13]. Оказалось, что активация кислорода, эта вековая загадка биохимии, сводится к очень простому и ясному с физической точки зрения спиновому эффекту: большому спин-орбитальному взаимодействию между квазивырожденными состояниями супероксид-иона, образованного в радикальной паре с ферментом (флавопротеидом) и быстрой спин-решеточной релаксации в этом радикале [13].

Переворот спина в супероксид-ионе равнозначен T-S переходу в ион-радикальной паре $ФАДН_2^+ \dots O_2^-$, после чего идет обычная «синглетная химия» диамагнитных веществ – перенос атомов водорода с образованием пероксида H_2O_2 и окисленного флавинадениндинуклеотида (ФАД). Необычным здесь является твердо установленный Б. Ф. Минаевым факт переворота спина на стадии переноса электрона и образования ион-радикальной пары [13, 14]. Предложенный спиновой релаксации в супероксид-ионе снимает все вопросы в этой проблеме. Последующие реакции уже в синглетном состоянии системы флавопротеида имеют малые энергии активации и протекают быстро [14]. Поскольку выход радикалов в объем клетки является губительным для организма, спиновый переход подавляет радикальный канал.

Мы видим, что спиновые эффекты играют важную роль в открытии сокровенных тайн живой материи. Спин – это сугубо квантовое свойство электрона; переворот спина при T-S переходе относится к числу наиболее тонких квантовых эффектов, не имеющих никаких аналогов в классической физике. Мы замечаем, что специфика живого (на примере дыхательной цепочки и ферментов оксидаз, использующих кислород воздуха для окисления глюкозы) определяется квантовыми эффектами.

Отсюда напрашивается вывод, что наиболее эффективной медициной может быть та, что непосредственно воздействует на квантовые переходы в живых клетках с помощью электромагнитных полей СВЧ [19] и радиодиапазона тера-Герц [20]. Заметим, что T-S расщепление в радикальной паре $ФАДН_2^+ \dots O_2^-$ относится к СВЧ диапазону, и на этой частоте можно воздействовать на скорость спиновой конверсии и на работу фермента. СВЧ поля давно используются в лечении и в диагностике (ядерная томография основана на спектрах ЯМР, то есть на переходах между спиновыми подуровнями ядер).

Еще одним примером квантовой медицины является использование лазеров видимого диапазона для терапии рака [11, 21]. К больной клетке подводится краситель, затем с помощью лазера и световода его переводят в возбужденное состояние. Краситель переносит свою энергию электронного возбуждения на триплетный молекулярный кислород, всегда присутствующий в клеточных растворах, и получается новая активная форма 1O_2 – синглетный кислород в состоянии $^1\Delta_g$ [22]. Для синглетного кислорода нет запрета по спину в реакциях с диамагнитными веществами, и он очень реакционноспособен. Такой кислород убивает больные клетки [11]. Теоретическим исследованиям синглетного кислорода посвящено более сотни статей Минаева и его учеников, защищена докторская и восемь кандидатских диссертаций. Последние обзоры [11, 25] суммируют основные достижения в этой области. Б. Ф. Минаев впервые объяснил механизм свечения синглетного $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ кислорода в безстолкновительном газе (при нулевом давлении) и в растворах, дал объяснения тушения $^1\Delta_g$ кислорода, рассчитал влияние O_2 на синглет-триплетные переходы в красителях и предсказал кооперативные эффекты в комплексах столкновения

кислорода с диамагнитными и парамагнитными молекулами [25]. Опыт исследования спиновых эффектов в кислороде, безусловно, помог в разработке теории ферментативного спин-катализа. Например, в теории тушения синглетного кислорода алифатическими аминами в газовой фазе, предложенной почти 30 лет назад [26], были учтены эффекты СОВ между состояниями переноса заряда, которые были использованы недавно при объяснении скорости спиновой релаксации в супероксид-ионе [13, 14].

Много внимания Б. Ф. Минаев уделяет и проблемам экологии [25–46]. Известно, что синглетный $^1\Delta_g$ кислород участвует в образовании смога над задымленными городами. В верхней атмосфере идет постоянное фоторазложение O_2 на атомы и их обратная рекомбинация с образованием метастабильных форм кислорода. Молекула O_2 поглощает почти всю солнечную радиацию в ультрафиолетовой области за счет поглощения в полосе Шумана-Рунге. Вопрос о более длинноволновом поглощении кислорода чрезвычайно важен для моделирования фотохимии атмосферы и проблемы озонового слоя. Поскольку все переходы молекулы кислорода в более длинноволновой области (200–1200 нм) запрещены по спину или по четности, вопрос определения интенсивности этих слабых переходов очень сложен, хотя во всем мире проводятся попытки измерить интенсивность полос кислорода с помощью новейших экспериментальных методов [27]. Б. Ф. Минаевым недавно проведен новый цикл расчетов по определению интенсивности синглет-триплетных полос кислорода методами квантовой химии. Впервые рассчитаны спектры поглощения синглетного кислорода $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Sigma_u^-$ [25], получено, что переход $a^1\Delta_g \rightarrow c^1\Sigma_u^-$ является сравнительно интенсивным, что было подтверждено исследователями из НАСА (США) [25, 27].

Поглощение стратосферного озона в ближней УФ области спасает жизнь на Земле от губительных лучей Солнца [28]. Минаевым и его учениками из ЧГТУ много лет велась госбюджетная тематика по расчетам спектров поглощения озона и его фотокаталитического распада с участием оксидов галогенов [28–30]. В этих работах впервые рассмотрена роль СОВ и спин-эффектов в процессе распада озона. Показано, что слабое поглощение озона в области 1000 нм (полоса Вульфа) является триплет-синглетным переходом [28]. Верхнее T возбужденное состояние этой системы полос метастабильно: его энергия лежит чуть выше диссоционного предела, однако отделена от него небольшим потенциальным барьером. Поскольку такие состояния могут образовываться в ходе рекомбинации атомов и молекул кислорода в нижней стратосфере, где давление посторонних газов еще достаточно велико, то для образования озона из метастабильных T состояний не требуется тройных столкновений. Это обстоятельство чрезвычайно важно для фотохимии озонового слоя и парникового эффекта. Б. Ф. Минаевым предсказаны также эффекты СОВ при фоторазложении гипохлористой и гипобромистой кислот [29, 30], которые играют важную роль в фотокаталитическом цикле распада озона. Изучена спин-селективность процессов фотолиза этих кислот и самого озона, что позволяет судить о возможном влиянии внешних магнитных полей на озоновый слой.

В последние годы [31–40] Б. Ф. Минаев уделяет много внимания квантовым нанотехнологиям. Теперь можно собирать нано-кластеры «вручную», что позволяет их встраивать в полупроводниковые структуры, использовать их в качестве элементов памяти, молекулярных проводов и т. д. Фуллерены и нанотрубки обладают уникальными свойствами, которые можно использовать в электронике, в квантовых компьютерах, в диагностике ДНК, в генной инженерии и в медицине. При этом важную роль играют методы квантовой химии, позволяющие предсказывать и понимать протекающие процессы на атомном и электронном уровнях. Здесь квантовая теория напрямую смыкается с технологией. Конструирование и синтез новых органических

полимеров с высокой проводимостью и сверхпроводимостью могут планироваться на основе квантово-химических расчетов; последние могут подсказать, как допировать полимер примесями ионов металлов, чтобы получить новые материалы для молекулярной электроники [35–45]. Новые полупроводниковые диоды, излучающие свет, созданные на основе политиофена и других сопряженных полимеров, содержат примеси комплексов иридия и рутения. Расчетами их электронной структуры занимаются многие лаборатории США, Японии и других стран. Б. Ф. Минаевым впервые учтены эффекты влияния СОВ на проводимость таких полимеров и молекулярных проводников [36, 39, 40]. На этой основе предсказано влияние внешнего магнитного поля и СВЧ полей на проводимость полимерных пленок [39]. Возможность ферромагнитного выстраивания спинов в молекулярных системах, составленных из бирадикалов и монорадикалов, уже давно волнует физиков и химиков [1]. Расчеты, проводимые на кафедре [45–48], учитывают не только обменные взаимодействия, но и СОВ: учет расщепления в нулевом поле и спин-селективности реакций синтеза магнитных полимеров может оказаться очень существенным для получения таких материалов. Эти исследования тесно примыкают к большой теме, которой Б. Ф. Минаев занимается много лет, – к проблеме спин-катализа [1, 3, 18–25, 41–59].

Известно, что около 90% всех процессов в химической промышленности и почти все биохимические реакции являются каталитическими. По высокой активности и химической специфичности ферменты значительно превосходят промышленные катализаторы. Как уже отмечалось, спин-эффекты играют центральную роль в работе ряда ферментов, таких как оксидазы на основе ФАД. Неудивительно, что общая теория катализа должна их учитывать. Получение аммиака, серной и азотной кислот, крекинг нефти и синтез полимеров – все это многотоннажные производства, зависящие от активности катализаторов [42, 54]. Б. Ф. Минаевым предложены модели катализа, в которых основное внимание уделено спин-зависимым электронным механизмам активации. Например, активация метана кластерами платины и палладия сводится к примешиванию триплет-возбужденного состояния метана к триплетным состояниям металлов [42–45]. Такое дву-триплетное состояние [46–48] имеет полный спин, равный нулю, как и исходные реагенты, однако триплетный метан спонтанно диссоциирует на радикалы $\text{CH}_3 + \text{H}$, а в основном синглетном состоянии его распад требует большой энергии активации [41]. Катализатор позволяет «подключить» триплетное состояние метана к процессу разрыва C–H связи. При этом выявлена важная характеристика катализатора – положение его триплетного уровня [41]. Ранее этот параметр катализатора не рассматривался. Распаривание спинов на активируемой химической связи может происходить под действием катализатора без изменения спина всей системы (обменный механизм) либо за счет СОВ с переворотом спина. Идеи спин-катализа применены к адсорбции ацетилена, этилена и бензола на поверхности ряда металлов [42–45]. Показано, что адсорбированные молекулы имеют форму, практически совпадающую со структурой триплет-возбужденных молекул, при этом кластер, моделирующий поверхность металла, также имеет неспаренные спины.

Координация алканов с металлокомплексами является начальной стадией многих важных каталитических процессов. Органометаллические комплексы родия и иридия активируют метан, а аналогичные изовалентные комплексы кобальта – нет. Объяснение этому парадоксу найдено в теории спин-катализа [44]. Комплекс кобальта имеет триплетное основное состояние и не может совершать T-S переходы из-за слабых СОВ: его каталитическая активность в активации метана блокирована по спину. За время работы в Черкассах Б. Ф. Минаев показал, что эффекты СОВ играют важную роль во многих физических, химических и биологических процессах [42–59]. Они

важны в катализе, молекулярной электронике, химии атмосферы, физике горения, биологии.

Все эти годы рядом с Борисом Филипповичем трудится его жена – верный спутник в науке и жизни, кандидат химических наук, доцент Валентина Александровна Минаева. Количество их совместных научных работ составляет более ста. Эти работы посвящены расшифровке ИК и УФ спектров органических и элементоорганических красителей, стероидных гормонов, гемоглобина и других соединений.

Много внимания Борис Филиппович уделяет работе с молодежью [60–63]. Его лекции по биохимии, экологии и квантовой химии не оставляют студентов равнодушными. Здесь сочетаются высокий профессионализм, научная глубина и эмоциональный накал: сведения об атомах и квантах всегда преподносятся интересно, с добавлениями из личного опыта исследований и зачастую – с юмором. В работе с аспирантами Борис Филиппович очень требователен и одновременно очень щедр: он постоянно делится своими находками, дарит идеи и вообще сильно помогает в этой трудной работе по расчету электронных свойств молекул.

Коллектив Института естественных наук ЧНУ, редакционная коллегия журнала «Вісник Черкаського університету» и благодарные ученики поздравляют профессора Б. Ф. Минаева с юбилеем и желают ему дальнейшей плодотворной работы!

Список использованной литературы

1. Минаев Б. Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в комплексах с переносом заряда / Б. Ф. Минаев, А. Ф. Терпугова. Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1969. – №2. – С. 303–309.
2. Минаев Б. Ф. Расчет молекулы бензола по методу ППДП КВ с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1971. – № 8. – С. 118–122.
3. Минаев Б. Ф. Расчет спектров ненасыщенных углеводородов по методу ППДП КВ с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1971. – № 5. – С. 93–100.
4. Минаев Б. Ф. Спин-орбитальное взаимодействие в дублетных состояниях молекул / Б. Ф. Минаев // Опт. спектроск. – 1972. – Т. 31, № 1. – С. 22–27.
5. Минаев Б. Ф. Расчет транс-бутадиена по методу Попла-Сантри-Сегала с конфигурационным взаимодействием. Роль σ^* состояний в спектрах углеводородов / Б. Ф. Минаев // Изв. ВУЗов СССР. Физика. – 1971. – № 4. – С. 146–150.
6. Ryzhova G. L. Experimental and theoretical study of donor-acceptor complexes of trinitrobenzene with alkoxy ions / G. L. Ryzhova, S. S. Kravtsova, B. F. Minaev // Tr. Tomsk. Univ. – 1973. – № 240. – P. 3–11.
7. Минаев Б. Ф. Расчет анизотропии g-фактора по методу полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием с учетом спин-орбитального взаимодействия / Б. Ф. Минаев // Опт. спектроск. – 1974. – Т. 36, № 2. – С. 275–279.
8. Мулдахметов З. М. Оптические и магнитные свойства триплетного состояния / З. М. Мулдахметов, Б. Ф. Минаев, Г. А. Кецле. – Алма-Ата: Наука. – 1983. – 322 с.
9. Bolvin H. An alternative approach to the g-matrix: Theory and applications / H. Bolvin // ChemPhysChem. – 2006. – Vol. 7, N 7. – P. 1575–1589.
10. Tyczkowski, G. Matrix-isolated oxygen: Line-shapes and transition probabilities of the $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$, $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Delta_g$ and $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ transitions / G. Tyczkowski, U. Schurath, M. Bodenbinder, H. Willner // Chem. Phys. – 1997. – Vol. 215, N 3. – P. 379–396.
11. Schweitzer C. Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen / C. Schweitzer, R. Schmidt // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103, N5. – P. 1685–1757.
12. Шарапов В. М. Профессору Минаеву Борису Филипповичу 60 лет / В. М. Шарапов, Е. М. Хоменко // Вісник ЧДТУ. – 2003. – № 2. – С. 150–155.
13. Minaev B. F. Spin effects in reductive activation of O₂ by oxidase enzymes / B. F. Minaev // RIKEN Review. – 2002. – V. 44. – P. 147–148.
14. Prabhakar R. A theoretical study of the dioxygen activation by glucose oxidase and by copper amine oxidase / R. Prabhakar, P. Siegbahn, B. Minaev // Biochim. Biophys. Acta. – 2003. – Vol. 1647, N 1–2. – P. 173–178.
15. Минаев Б. Ф. Квантово-химическое исследование механизма реакции зарождения цепей при горении водорода // Хим. Физика. – 1984. – Т. 3, № 7. – С. 983–987.
16. Minaev B. F. Spin-orbit coupling induced chemical reactivity and spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, H. Agren // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1995. – Vol. 60, N 3. – P. 339–371.

17. Minaev B. F. Spin-catalysis phenomena / B. F. Minaev, Agren H. // *Int. J. Quant. Chem.* – 1995. – Vol. 57, N 3. – P. 519–525.
18. Minaev B. Spin–Orbit Coupling in Enzymatic Reactions and the Role of Spin in Biochemistry / B. F. Minaev, V. O. Minaeva, H. Agren // *Handbook of Computational Chemistry: Springer, New York.* – P. 1067–1095.
19. Kalhori S. Quantum chemical model of an S_{N2} reaction in microwave field / S. Kalhori, B. Minaev, S. Stone–Elander // *J. Phys. Chem A.* – Vol. 106, N 37. – P. 8516–8524.
20. Cherkasova O. P. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in THz range / O. P. Cherkasova, M. M. Nazarov, A. A. Mankova, E. V. Fedulova, V. A. Volodin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov // XII International conference on laser Applications in life Sciences, June 9–11, 2010: theses of report. – Oulu, Finland 2010. – P. 258.
21. Minaev B. F. Spin effects in enzymatic reactions / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry: 13th session, 23–27 Apr., 2012: theses of report, 2012. – P. 9–10.
22. Minaev B. F. Collision influence of the $b^1\Sigma_g^+ - a^1\Delta_g$ transition in molecular oxygen: model calculations for the collision complex $O_2 + H_2$ / B. F. Minaev, S. Lunell, G. I. Kobzev // *Int. J. Quantum Chem.* 1994. – Vol. 50, N 4. – P. 279–292.
23. Minaev B. F. Solvent induced emission of molecular $^1\Delta_g$ oxygen / B. F. Minaev // *J. Mol. Structure (THEOCHEM).* – 1989. – Vol. 52, N 3–4. – P. 207–214.
24. Minaev B. F. Magnetic phosphorescence of molecular oxygen / B. F. Minaev, O. Vahtras, H. Ågren // *Chem. Phys.* – 1996. – Vol. 208, N 3. – P. 299–311.
25. Minaev B. F. Electronic mechanisms of molecular oxygen activation / B. F. Minaev // *Rus. Chem. Rev.* – 2007. – V. 76, N 11. – P. 998–1023.
26. Minaev B. F. Theory of solvent effect on radiation probability of $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g^-$ transition in the oxygen molecule / B. F. Minaev // *Opt. Spectrosc.* – 1985. – Vol. 58. – P. 761–764.
27. Gordon I. E. First identification of the $a^1\Delta_g - X^3\Sigma_g$ electric quadrupole transitions of oxygen in solar and laboratory spectra / I. E. Gordon, S. Kassi, A. Campargue, G. C. Toon // *J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer.* – 2010. – Vol. 111. – P. 1174–1183.
28. Minaev B. F. The interpretation of the Wulf absorption–band of ozone / B. F. Minaev, H. Agren // *Chem. Phys. Lett.* – 1994. – Vol. 217, N 5–6. – P. 531–538.
29. Minaev B. F. Response theory calculations of the singlet–triplet transition probabilities in HOCl molecule / B. F. Minaev, H. Agren // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94, N 15. – P. 2061–2067.
30. Minaev B. The singlet–triplet absorption and photodissociation of the HOCl, HOBr and HOJ molecules calculated by MCSCF quadratic response method / B. Minaev // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – Vol. 103, N 36. – P. 7294–7309.
31. Minaev B. IR, Raman and UV–Visible Spectra of the Ru(II) Cyano Complexes Studied by DFT / B. Minaev, V. Minaeva, G. Baryshnikov, M. Girtu, H. Agren // *Molecular Simulation.* – 2011. – Vol. 37, N 8. – P. 670–677.
32. Baryshnikov G. V. DFT and QTAIM study of the tetra–*tert*–butyltetraoxa[8]circulene regioisomers structure / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Baryshnikova // *J. Mol. Struct.* – 2012. – Vol. 1026. – P. 127–132.
33. Minaeva V. A. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Agren, M. Pittelkow // *Vib. Spectrosc.* – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.
34. Minaev B. F. Structure and spectral properties of triphenylamine dye functionalized with 3,4-propylenedioxythiophene / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, and A. A. Slepets // *Optics and Spectroscopy.* – 2012, Vol. 112, N. 6. – P. 829–835.
35. Oprea C. I. DFT study of electronic structure and optical properties of some Ru- and Rh-based complexes for dye-sensitized solar cells / C. I. Oprea, B. Frecuş, B. F. Minaev, M. A. Gîrţu // *Mol. Phys.* – 2011. – Vol. 109, N 21. – P. 2511–2523.
36. Xin Li. Theoretical study of phosphorescence of iridium complexes with fluorine–substituted phenylpyridine ligands / Xin Li, B. Minaev, H. Agren, He Tian // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 2011, N 16. – P. 2517–2524.
37. Minaev B. F. Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells / B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Dyes and Pigments.* – 2011. – Vol. 92, N 1. – P. 531–536.
38. Minaev B. F. Density functional theory study of electronic structure and spectra of tetraoxa[8]circulenes / G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva // *Comp. Theor. Chem.* – 2011. – Vol. 972, N 1–3. – P. 68–74.
39. Minaev B. Organometallic materials for electroluminescent and photovoltaic devices / B. Minaev, X. Li, Z. Ning, H. Tian, H. Ågren // *Organic light emitting diode – material, process and devices: Published by InTech, Croatia.* – 2012. – P. 61–100.

40. Li X. Density Functional Theory Study of Photophysical Properties of Iridium(III) Complexes with Phenylisoquinoline and Phenylpyridine Ligands / X. Li, B. Minaev, H. Ågren, H. Tian // *J. Phys. Chem. C* – 2011. – Vol. 115, N 42. – P. 20724–20731.
41. Minaev B. On the interpretation of the external heavy-atom effect on singlet-triplet transitions / B. Minaev, S. Knuts, H. Agren // *Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 181, N 1–2. – P. 15–28.
42. Minaev B. F. Spin uncoupling in molecular hydrogen activation by platinum clusters / B. F. Minaev, H. Agren // *J. Mol. Catalysis A: Chemical.* – 1999. – Vol. 149. – P. 179–195.
43. Triguero L. Spin uncoupling in surface chemisorption of unsaturated hydrocarbons / L. Triguero, L. G. M. Pettersson, B. F. Minaev, H. Agren // *J. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 108, No. 3. – P. 15–22.
44. Minaev B. F. Spin effects in activation of hydrocarbons. The role of triplet states in catalysis / B. F. Minaev // *J. Mol. Catalysis A: Chemical.* – 2001. – Vol. 171. – P. 53–72.
45. Минаев Б. Ф. Принципы спин-катализы при активации углеводородов комплексами переходных металлов / Б. Ф. Минаев, С. Н. Шишкина, Г. В. Барышников // *Вісн. Черк. Унів. Серія Хім. Науки.* – 2012. – Т. 227, № 14. – С. 92–100.
46. Minaev B. F. Photochemical Water Decomposition in the Troposphere: DFT Study with a Symmetrized Kohn–Sham Formalism / B. F. Minaev, I. I. Zakharov, O. I. Zakharova, A. B. Tselishev, A. V. Filonchok, A. V. Shevchenko // *Chem Phys Chem.* – 2010. – Vol. 11, N 18. – P 4028–4034.
47. Bondarchuk S. V. Density functional study of ortho-substituted phenyl cations in polar medium and in the gas phase / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // *Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 389. – P. 68–74.
48. Bondarchuk S. V. About possibility of the triplet mechanism of the Meerwein reaction / S. V. Bondarchuk, B. F. Minaev // *J. Mol. Structure: THEOCHEM.* – 2010. – Vol. 952. – P. 1–7.
49. Agren H. Response theory studies of triplet-state spectra and radiative lifetimes of naphthalene, quinoxaline, and phthalazine / H. Agren, B. Minaev, S. Knuts // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98, N 15. – P. 3943–3949.
50. Luo Y. The hyperpolarizability of molecular oxygen / Y. Luo, H. Ågren, B. F. Minaev, P. Jorgensen // *J. Mol. Structure (THEOCHEM).* – 1995. – Vol. 336, N 1. – P. 61–67.
51. Minaev B. Responce theory calculations of singlet-triplet transitions in molecular nitrogen / B. Minaev, P. Norman, D. Jonsson // *Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 190, N 1. – P. 11–29.
52. Minaev B. F. Spin-catalysis of ortho-para hydrogen conversion / B. F. Minaev, H. Ågren // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99, N 21. – P. 8936–8940.
53. Minaev B. F. Character and spectra of triplet states in short polyens / B. F. Minaev, D. Jonsson, P. Norman, H. Agren // *Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 194, N 1. – P. 19–3.
54. Zakharov I. I. DFT Calculations of Intermediate and Transition State of the NO Oxidation Reaction in the Gas Phase / I. I. Zakharov, B. F. Minaev // *Theor. Experim. Chem.* – 2011. – Vol. 47, N 2. – P. 92–98
55. Minaev B. The vibronically induced phosphorescence in benzene / B. Minaev, S. Knuts, H. Agren, O. Vahtras // *Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 175, N 2–3. – P. 245–254.
56. Luo Y. Response theory calculations of the vibronically induced $^1A_{1g}$ - $^1B_{2u}$ 2-photon spectrum of benzene / Y. Luo, H. Agren, S. Knuts, B. Minaev // *Chem. Phys. Lett.* – 1993. Vol. 209, N 6. – P. 513–518.
57. Minaev B. F. Configuration interaction study of the O_2 - C_2H_4 exciplex: collision-induced probabilities of spin-forbidden radiative and nonradiative transitions / B. F. Minaev, V. V. Kukueva, H. Agren // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1994. – Vol. 90, N 11. – P. 1479–1486.
58. Minaev B. F. Classification of spin-orbit coupling effects in organic chemical reactions / B. F. Minaev, S. Lunell // *Zeitschr. Phys. Chemie.* – 1993. – Vol. 182. – P. 263–284.
59. Bohling R. Excitation of $O_2(a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+)$ and $I(^2P_{1/2})$ by energy transfer from $I_2(^2A, A^3\Pi_{1,2u})$ in solid rare gases / R. Bohling, A. Becker, K. Seranski, B.F. Minaev, U. Schurat // *Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 142, N 3. – P. 445–454.
60. Litvin V. A. Synthesis and Properties of Synthetic Analogs of Natural Humic Acids / V. A. Litvin, R. L. Galagan, and B. F. Minaev // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2012. – Vol. 85, No. 2. – P. 296–302.
61. Litvin V. A. Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances / V. A. Litvin, R. L. Galagan, B. F. Minaev // *Colloids and Surfaces A.* – 2012. – Vol. 414, N 2. – P. 234–243.
62. Perumal S. Spin-spin and spin-orbit interactions in nanographene fragments: A quantum chemistry approach / S. Perumal, B. Minaev, and H. Ågren // *J. Chem. Phys.* 2012. – Vol. 136, N 10. – P. 104702–104718.
63. Baryshnikov G. V. Application of Bader's Atoms in Molecules Theory to the Description of Coordination Bonds in the Complex Compounds of Ca^{2+} and Mg^{2+} with Methylidene Rhodanine and Its Anion / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva, A. T. Podgornaya, and H. Agren // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2012. – Vol. 82, N 7. – P. 1254–1262.

Одержано редакцією
Прийнято до публікації

16.11.2012
18.01.2013

Анотація. Нінова Т. С., Бойко В. І., Хоменко О. М., Кобзев Г. І. Півсторіччя наукової діяльності професора Бориса Пилиповича Мінаєва і 70 років з дня народження. У статті висвітлені основні періоди життя, наукової та педагогічної діяльності доктора хімічних наук, професора, заслуженого діяча науки та техніки України Бориса Пилиповича Мінаєва, а також наведено огляд вибраних наукових праць вченого. Стаття відображає величезний доробок вченого у науково-дослідній діяльності та інформує науковий загал про досягнення вченого у галузі фізичної органічної хімії та молекулярної електроніці. Матеріали статті ознайомлюють читача з колом наукових інтересів Мінаєва Б. П., до яких належать ефекти спин-орбітальної взаємодії в молекулах та їх вплив на спектри, фотохімію, люмінесценцію та хімічні властивості молекул. Борис Пилипович є автором теорії спин-каталізу і її використання для ензиматичного, гомогенного та гетерогенного каталізу. Він вперше розрахував інтенсивності атмосферних смуг молекулярного кисню, показав роль спин-орбітальної взаємодії у формуванні магнітної фосфоресценції кисню, розробив квантову теорію фосфоресценції ненасичених вуглеводнів та барвників, спінового розщеплення у нульовому магнітному полі, надтонкої структури у триплетному стані та впливу розчинника на ці параметри ЕПР.

Праці професора Мінаєва Б. П. добре відомі у світі, опубліковані у провідних міжнародних наукових журналах і широко цитуються у світовій науковій літературі. На сьогоднішній день за даними всесвітньої агенції «Scopus» Мінаєв Б. П. має рейтинг Хірша $h = 21$ та входить у п'ятірку найкращих науковців хіміків ВНЗ України. Щиро вітаємо професора Б. П. Мінаєва з ювілеєм!

Ключові слова: спин-каталіз, фосфоресценція, молекулярний кисень, спінові ефекти, спин-орбітальна взаємодія.

Annotation. Ninova T. S., Boyko V. I., Khomenko O. M., Kobzev G. V. Half-century of scientific activity of professor Boris Filippovich Minaev and 70 years from his birth day. In the article the main periods of life, scientific and pedagogic activity of doctor of chemical sciences, the Honoured Scientist of Ukraine, professor Boris Filippovich Minaev are described and a short review of his scientific works is presented. A significant contribution of the scientist and his achievements in the field of physical organic chemistry and molecular electronics are represented in the article. The material of the article informs the reader on the range of scientific interests of B. F. Minaev which includes spin-orbit coupling effects in molecules and their influence on spectra, photochemistry, luminescence and chemical reactivity. Boris filippovich is an author of spin-catalysis theory and of its applications in enzymatic, homogeneous and heterogeneous catalysis. For the first time he has calculated the atmospheric bands intensity of molecular oxygen, indicated the role of spin-orbit coupling in the oxygen magnetic phosphorescence formation, has developed the quantum theory of phosphorescence for unsaturated hydrocarbons and dyes, spin splitting in zero magnetic field, hyperfine structure in the triplet state and the solvent effects on these EPR parameters.

The scientific work of professor Minaev B. F. is well known in the world, published in the leading international journals and is widely cited in the world scientific literature. According to Scopus agency the Hirsch index of Minaev B. F. is equal $h = 21$ and professor Minaev B. F. enters the five best chemists of all Ukrainian universities. Congratulations to professor Minaev's seventieth anniversary!

Keywords: spin-catalysis, phosphorescence, molecular oxygen, spin effects, spin-orbit coupling.