

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Андрианова Дмитрия Сергеевича

на тему

“Дибензодипиррометены: свойства и применение в синтезе тетрабензодиазапорфиринов”

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Органические молекулы и материалы на их основе, способные к взаимодействию с электромагнитным излучением видимого, ультрафиолетового и ближнего инфракрасного диапазона, приобретают все большее значение в современной науке о материалах и смежных технологиях, находя применение в качестве люминесцентных сенсоров и маркеров, сенсбилизаторов и рабочих тел для устройств преобразования и передачи энергии излучения, фотогальванических элементов, агентов фотодинамической терапии и т.д. Особое место среди органических хромофоров и люминофоров занимают представители обширного класса линейных и макроциклических молекул, построенных из остатков пиррола и его производных: дипиррометены, порфирины, фталоцианины и их многочисленные аналоги и металлокомплексы. Такой статус связан и с уникальной ролью, которую играют представители этого класса в живой Природе, и с накопленной суммой реальных применений в современной технологии и медицине, и с исключительным значением тетрапиррольных соединений в фундаментальных исследованиях физики, химии, биологии и стыковых дисциплин. Невозможно не отметить и то, что ученые СССР и России всегда занимали передовые позиции в фундаментальных и прикладных исследованиях порфиринов и фталоцианинов.

В лаборатории академика РАН И.П. Белецкой и группе к.х.н. Чепракова А.В., в которой выполнена настоящая работа, впервые разработаны удобные и эффективные подходы к интересному и перспективному подклассу олигопиррольных материалов – так называемым расширенным системам, в которых обычный остов дипирринов или порфиринов модифицируется за счет конденсации с дополнительными ароматическими кольцами. Подход позволил получить множество ранее недоступных или неизвестных производных тетрабензо-, тетранафта, тетраантрапорфиринов, соответствующих дипирринов и более сложных систем на их основе. Соединения этого класса и их

---

металлокомплексы обладают уникальными свойствами, в частности обладают способностью поглощать и испускать электромагнитное излучение длинноволнового видимого и ближнего инфракрасного диапазона.

В данной диссертационной работе представлено развитие разработанного метода синтеза, которое привело к обнаружению эффективного подхода к так называемым фталоцианин-порфириновым гибридам, молекулам, удачно сочетающим оптические характеристики фталоцианинов с удобством модификации гибкостью настройки структуры, более свойственные порфиринам. Введение новой системы в арсенал тетрапиррольных макроциклов очень актуально, так как ее изучение позволяет существенно лучше понять природу особенностей структуры и свойств родоначальных систем порфиринов и фталоцианинов с перспективой создания новых оптических материалов.

Следует отметить, что синтетические предшественники тетрабензопорфиринов - мезо-арилзамещенные дибензодипиррины сами по себе являются весьма привлекательными соединениями, представляя собой структурные аналоги лигандов широко известных флуоресцентных красителей семейства BODIPY. Дибензодипиррины ранее были успешно использованы в качестве флуоресцентных сенсоров "on-off"-типа на ионы металлов, в частности, на ионы  $Zn^{2+}$ . С другой стороны, конформационная подвижность самого дипирринового лиганда, а также структурная аналогия с триарилметановыми системами, дают основания полагать, что сенсоры на основе дипирринов могут быть также построены на принципе смены предпочтительности сопряжения фрагментов молекулы. Исследования в этом направлении сдерживались слабой изученностью зависимости структуры дипиррометенов от различных факторов, в частности, неясными оставались причины, приводящие к предпочтительному сопряжению пиррольных фрагментов и влиянии мезо-арильного заместителя на оптические свойства дипирриновой системы. В связи с этим, актуальной задачей представляется исследование структурных особенностей дибензодипирриновой системы, факторов стабилизации дипирринового хромофора и поиск способов обратимого влияния на структуру посредством изменения параметров внешней среды.

---

Диссертационная работа Андрианова Д.С. состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, списка цитируемой литературы и приложения. Во введении кратко рассматриваются порфириновые и фталоцианиновые системы, их гибриды, формулируется проблематика исследования. В обзоре литературы проведен детальный анализ известных на настоящий момент методов синтеза порфирин-фталоцианиновых аза-гибридов. Проанализирована литература с 1936 по 2015 г. Список литературы включает 128 наименований.

Экспериментальная часть представляет собой подробное описание использованных в работе технических инструментов и методов, проведенных автором синтезов, включает результаты идентификации и характеристики полученных соединений.

Приложение включает результаты рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов.

Обсуждение результатов состоит из двух частей. В первой описывается разработка метода синтеза 5,15-диазатетрабензопорфиринов и их металлокомплексов, их основные фотофизические свойства. Во второй части обсуждаются структура арилдипирриновых лигандов и их применение в качестве сенсоров мицеллообразования.

Новизна диссертационной работы неоспорима и заключается в ряде изложенных ниже данных. Для получения новых тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов автором был разработан синтетический подход, заключающийся в использовании «маскированного» изоиндола – *трет*-бутилового эфира 4,7-дигидроизоиндола. Изначально предполагалось получение диаминодипиррина перегруппировкой Курциуса соответствующего диазидокарбонильного производного и его последующее введение в реакцию окислительной димеризации с образованием конечного 5,15-диазатетрабензопорфирина. Однако выделить диаминодипиррин или зарегистрировать его образование автору не удалось, вероятно, по причине высокой реакционной способности этого соединения. Тем не менее, было обнаружено образование целевого 5,15-диаза-10,20-диарилтетрабензопорфирина и проведена оптимизация условий синтеза. Автору удалось достичь воспроизводимости и хороших выходов – 20–50% на стадии образования диазатетрабензопорфирина. Используя разработанный метод был также получен ранее неизвестный “несимметричный” диазатетрабензопорфирин, имеющий

---

различные арильные группы в мезо-положениях. Следует отметить, что предложенный метод не предполагает использование темплатных металлов на стадии циклизации, что безусловно является преимуществом, так как позволяет напрямую получать свободные основания диазатетрабензопорфиринов. Таким образом, автору удалось выполнить основную поставленную задачу и разработать препаративный метод синтеза 5,15-диазатетрабензопорфириновых лигандов. Важно отметить, что указанные перспективные соединения до настоящего времени были препаративно недоступны, и разработка метода их синтеза – безусловно, существенный вклад в химию тетрапиррольных соединений.

В ходе выполнения работы автором была получена серия металлокомплексов диатетрабензопорфиринов с ионами Zn, Cu, Ni, Pd, Pt и исследованы их структурные, фотофизические и электрохимические свойства. Полученные результаты представляют большую ценность, поскольку позволяют сопоставить новые лиганды с известными порфириновыми и фталоцианиновыми аналогами и оценить их прикладной потенциал. Кроме того, в работе произведен анализ влияния последовательного мезо-аза замещения в тетрапирролах на их электронную структуру и на спектры поглощения, выполненный методами квантовой химии. Обнаруженная зависимость качественно согласуется с известными литературными данными и результатами, полученными автором, и позволяет проследить фундаментальное влияние мезо-аза замещения на электронное строение, фотофизические и электрохимические свойства тетрапиррольных систем.

Помимо этого, значительная часть работы посвящена проблеме структуры дибензодипирриновых лигандов – соединений, играющих роль синтетических предшественников тетрабензопорфириновых систем. В частности, автором был обнаружен необычный эффект чрезвычайно сильного сольватохромизма арилдибензодипирринов при переходе от малополярных органических растворителей к водным растворам. Была высказана гипотеза, что наблюдающиеся изменения вызваны искажением изначально плоского дипиррометенового лиганда из-за ослабления внутримолекулярной водородной связи. Автор провел критический анализ предложенных факторов стабилизации плоской структуры методами расчетной химии, а также экспериментально показал возможность внутримолекулярного вращения заместителей в арилдипирриновой системе. Отдельного внимания заслуживает синтез N-метил производных арилдибензодипирринов, в которых впервые была «зафиксирована» искаженная геометрия дибензодипирринового хромофора с

---

измененным приоритетом сопряжения заместителей. Сопоставление близких спектров поглощения N-метил дипиррометенов и водных растворов арилдибензодипиринов дает основания полагать, что необычный сольватохромный сдвиг некоторых арилдибензодипиринов в самом деле вызван искажением дипириринового хромофора.

Следует отметить, что проблема стабилизации плоской структуры в молекуле дипиррометена представляется весьма интересной, хотя и не обсуждалась прежде. Возможность управления степенью сопряжения арильных заместителей между собой, а значит, и оптическими свойствами молекулы в зависимости от, например, полярности внешней среды может быть использована для построения оптических сенсоров нового типа. Это было реализовано автором в заключительной части работы.

Автор использовал обнаруженный эффект для спектрофотометрического определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) катионного цетилтриметиламмоний бромида и анионного додецилсульфата натрия по изменениям на электронных спектрах поглощения. Полученные значения ККМ лишь незначительно превышали литературные данные. Предложенный метод, безусловно, представляется очень перспективным, в первую очередь благодаря простоте экспериментальной реализации и экспрессности. В настоящий момент единственный известный метод спектрометрического определения ККМ основывается на изменении длины волны эмиссии перилена и других полиароматических углеводородов, что, очевидно, сложнее экспериментально.

Стоит отметить последовательный и систематичный подход автора к решению поставленных задач, критический анализ выдвигаемых автором предположений. Достоверность результатов проведенных исследований не вызывает сомнений. Все новые соединения, полученные в работе, охарактеризованы широким набором современных физико-химических методов анализа, в том числе методами спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. В работе выращены монокристаллы и определены структуры 10 новых соединений. Полученные гибридные тетрабензопорфириновые соединения были охарактеризованы современными методами электронной спектроскопии. Теория построена на известных, проверяемых данных и фактах, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации и в смежных отраслях.

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование.

---

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе.

- При разработке метода синтеза тетрабензодиапорфиринов было показано, что проведение реакции в пропиленгликоле приводит к увеличению выходов по сравнению с ДМФА, по-видимому, из-за повышения температуры кипения. Однако, из-за частичной переэтерификации, основные реакции проводили в ДМФА. Осуществлялись ли попытки проведения реакций в высококипящих, но тем не менее инертных растворителях, например, ди- или трихлорбензоле,  $\alpha$ -нафталине?

- Каким образом, можно объяснить низкие выходы получения комплекса платины по сравнению с цинком, медью и никелем? Пробовали ли проводить реакцию в одихлорбензоле, варьировать природу соли платины? На схеме 51 (стр.44) приводятся одинаковые условия для всех комплексов (хотя они отличаются), кроме того, вместо Pt два раза приводится палладий.

- На стр. 45 и в приложении идет речь о стеккинг взаимодействиях между слоями диапорфирина **49(a)**. Однако, расстояние  $4\text{\AA}$  далеко от известного значения для стеккинга ( $3,2\text{\AA}$ ). Кроме того на стр. 51 речь идет о рыхлых двумерных слоях в кристаллической упаковке комплекса палладия, однако исходя из рисунка в приложении – это 1D цепочки, образованные за счет стеккинга бензольных фрагментов соседних молекул.

- На стр. 53 автор утверждает о «фактическом отсутствии выраженных полос Соре у фталоцианинов». Это некорректно, так как они присутствуют в диапазоне более низких длин волн.

- Интригующим результатом является несоответствие спектра возбуждения комплекса платины его спектру поглощения. Автор относит это к наличию неидентифицированной примеси, что не очень убедительно. Автор не приводит ЯМР спектров для комплексов никеля, палладия и платины, аргументируя это низкой растворимостью комплексов. Пробовались ли для этого смешанные растворители? Кроме того, возможно искомая примесь бесцветна, но имеет более высокую растворимость и может быть идентифицирована по ЯМР?

- В качестве дополнения к проведенным фотофизическим исследованиям было бы очень интересно изучить вопросы генерации синглетного кислорода комплексами

---

цинка, палладия и платины – как еще одного возможного пути релаксации возбужденного состояния.

- При проведении электрохимических исследований автор обнаружил факт возможной димеризации комплексов цинка и палладия при одноэлектронном окислении. Такие процессы наблюдались ранее для порфириновых систем (см. K. Kadish et al. J. of Electroanalytical Chemistry, 2011, 656, 61-71). Для проверки этой гипотезы было бы полезно провести электрохимические исследования в присутствии координирующих растворителей (бензонитрил, пиридин и тд). Кроме того, стоило бы проверить соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера для исследованных комплексов в диапазоне концентраций, применяемых для электрохимических исследований в ДХБ.

- Для дополнения данных по сольватохромизму дибензодипиррометенов хорошо было бы определить молярные коэффициенты поглощения для «водной» и ацетонитрильной» форм.

- Для сравнения структуры метилированных производных дипиррометена **65** и **66** в твердом виде и растворах хорошо было бы дополнить обсуждение результатов данными ЯМР спектроскопии, которые присутствуют в экспериментальной части работы.

- Каким образом можно объяснить отсутствие изобестических точек на графиках спектров поглощения дипиррометенов **56** и **57** при титровании растворами поверхностно-активных веществ?

- При приведении данных МАЛДИ-ТОФ масс-спектрометрии в экспериментальной части хорошо было приводить расчетные значения молекулярных ионов.

- В работе иногда встречаются опечатки и технические ошибки, но их количество незначительно.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе, которая является законченным исследованием и отличается научной новизной, выполнена на хорошем экспериментальном уровне, с использованием самых современных физико-химических методов исследования. Работа заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные




положения диссертации, изложенные в 2-х статьях в высокорейтинговых химических журналах и 3-х тезисах докладов на Международных конференциях.

По тематике, методам и объектам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа Андрианова Дмитрия Сергеевича «Дибензодипиррометены: свойства и применение в синтезе тетрабензодиапорфиринов» соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.03 - органическая химия - в части «выделение и очистка новых соединений», «развитие рациональных путей синтеза сложных молекул».

По своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв составлен:

Главным научным сотрудником лаборатории  
координационной химии щелочных и  
редких металлов Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
доктор химических наук, профессором

 Горбуновой Юлией Германовной

(Профессор, доктор химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия)  
Адрес: Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31  
Тел.: +7(495) 9554874, E-mail: [Yulia@igic.ras.ru](mailto:Yulia@igic.ras.ru)

10 мая 2016 г.

