

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»

академик  Шивадзе А.Ю.

« 22 »  2016 г.



## Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Андрианова Дмитрия Сергеевича “Дибензодипиррометены: свойства и применение в синтезе тетрабензодиапорфиринов”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

### Актуальность работы

Химия тетрапиррольных соединений – порфиринов, фталоцианинов и их производных традиционно занимает особое место. Благодаря сочетанию уникальных химических, структурных и фотофизических свойств, эти соединения нашли широкое применение в различных отраслях науки и техники, и область их применения постоянно расширяется. Следует отметить, что, несмотря на формальную структурную близость, физико-химические и оптические свойства порфиринов и фталоцианинов значительно различаются, и каждая из указанных систем обладает своим набором преимуществ и недостатков. Например, способность к эффективному поглощению света в длинноволновом диапазоне делает фталоцианины чрезвычайно привлекательными для применения в биомедицинских целях и в приложениях, связанных с электрофотоконверсией, но сложности структурной модификации, а также высокая склонность к агрегации являются труднопреодолимыми препятствиями для практического применения этих соединений во многих перспективных областях. Порфирины, напротив, обладают, по существу, неограниченным потенциалом модифицирования структуры за счет *мезо*-положений, но значительно уступают фталоцианинам, при решении задач, предусматривающих их использование в длинноволновом диапазоне спектра, особенно в ближней инфракрасной области. В этой связи весьма перспективными представляются так называемые гибридные соединения, сочетающие в себе ключевые структурные и фотофизические особенности и порфиринов, и фталоцианинов. На практике

это может быть достигнуто последовательным замещением атомов углерода на азот в *мезо*-положениях исходных порфиринов. Одними из наиболее многообещающих предшественников такого семейства являются 5,15-диазазамещенные порфирины, а также их  $\pi$ -расширенные аналоги.

Действительно, в последние несколько лет интерес к подобным соединениям существенно возрос. Однако отсутствие надежных методов синтеза гибридных порфиринов по-прежнему остается главным препятствием широкого исследования и применения этих уникальных соединений.

Таким образом, разработка методов синтеза гибридных *мезо*-азазамещенных порфиринов является актуальной современной научно-исследовательской задачей.

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. Воплощению этих принципов препятствовало отсутствие детальных теоретических и экспериментальных исследований зависимости структуры дипиррометенов от различных факторов. В частности, неясными оставались причины, приводящие к предпочтительному сопряжению пиррольных фрагментов, а также механизмы влияния *мезо*-арильного заместителя на оптические свойства дипирриновой системы. В связи с этим, решаемые в диссертационной работе Д.С. Андрианова задачи, направленные на выявление структурных особенностей дибензодипирриновой системы, определение факторов стабилизации дипирринового хромофора и поиск способов обратимого влияния на структуру путем изменения параметров внешней среды, бесспорно, являются актуальными.

### **Содержание работы**

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 и исчерпывающий анализ известных на настоящий момент методов синтеза порфирин-фталоцианиновых аза-гибридов. Пронализирована литература с 1936 по 2015 г.

Обсуждение результатов состоит из двух частей. В первой части представлены: анализ возможных подходов к синтезу 5,15-диаза-10,20-диарилтетрабензопорфиринов из доступного 4,7-дигидроизоиндола, описан ход предварительных экспериментов, идентификация целевого продукта, оптимизация условий синтеза, расширение предложенного метода на получение арил-несимметричных диазатетрабензопорфиринов, синтез ряда металлокомплексов. Далее, описываются и обсуждаются основные структурные, фотофизические и электрохимические свойства полученных лигандов и их металлокомплексов. Экспериментальные данные также анализируются на основании проведенных квантово-химических расчетов.

Вторая часть работы посвящена проблеме структуры дибензодипиррометенов в растворах. Она начинается с краткого введения, в котором рассмотрены основные структурные и оптические свойства указанных соединений, а также описывается обнаруженный автором интересный эффект аномально большого сольватохромного сдвига полосы поглощения некоторых дибензодипирринов при переходе от органических растворителей к смешанным водно-органическим растворам. Далее автором высказывается гипотеза о зависимости спектра поглощения от структуры (степени искажения) лиганда и вводится понятие о факторах стабилизации плоской структуры дибензодипирринов. Автор проводит критический анализ влияния указанных факторов на структуру в том числе и методами расчетной химии. Затем описывается ряд экспериментов, подтверждающих возможность внутримолекулярного вращения заместителей при разрушении внутримолекулярной водородной связи в некоторых дипиррометенах. Вторая часть работы завершается описанием направленного синтеза нескольких N-метил производных дипирринов с измененным порядком сопряжения заместителей и описанием экспериментов по спектрофотометрическому определению критической концентрации мицеллообразования нескольких поверхностно-активных веществ с использованием полученных автором арилдибензодипиррометеновых сенсоров.

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

Список литературы включает 128 наименований.

Приложение включает результаты рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

В диссертационной работе Андрианова Д.С. разработан метод синтеза ранее препаративно недоступных аза-гибридов  $\pi$ -расширенных порфиринов - 5,15-диазатетрабензопорфиринов, основанный на окислительной димеризации соответствующих дибензодипирринов. Эффективность и селективность разработанного метода позволили впервые провести детальное исследование фотофизических свойств 5,15-диазатетрабензопорфиринов и их металлокомплексов, что дало возможность надежно сопоставить указанные соединения с известными классическими аналогами - порфиринами и фталоцианинами. Автору также удалось расширить разработанный метод и получить ранее неизвестные несимметричные 5,15-диазатетрабензопорфирины, имеющие различные арильные группы в *мезо*-положениях.

В ходе выполнения работы автором был также обнаружен эффект зависимости спектра поглощения некоторых арилдибензодипирринов от присутствия воды, ранее не описанный для подобных соединений. Для интерпретации полученных экспериментальных данных была предложена модель, объясняющая наблюдающуюся структуру дибензодипирринов в неводных средах и возможность ее искажения при переходе к водным средам. На основании предложенной модели была предсказана возможность существования арилдибензодипирринов с измененным порядком сопряжения заместителей, и ряд подобных соединений был впервые направленнo получен и однозначно охарактеризован. Было показано, что некоторые арилдибензодипиррины могут быть успешно использованы в качестве сенсоров мицеллообразования и, в частности, для определения критической концентрации мицеллообразования.

**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. 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 завершённое исследование.

Основные результаты диссертационной работы обсуждены на авторитетных международных конференциях. По результатам проведенных исследований опубликовано 5 научных работ. Научные публикации и автореферат полно отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа написана научным языком, оформлена аккуратно, хорошо иллюстрирована и структурирована.

По диссертационной работе можно сделать следующие **замечания**:

1. В автореферате недостаточно четко сформулирована цель работы. Во многом это связано с тем, что автор напрасно отказался от традиционной и полезной формы изложения этой части автореферата, предусматривающей формулировку задач работы.
2. При рассмотрении кривых ЦВА автор объясняет расщепление пиков окисления и/или восстановления тем, что после окисления или восстановления индивидуальной молекулы металлокомплекса следует «быстрая стадия димеризации». Разумно было бы подтвердить наличие таких димеров каким-либо независимым методом, например, спектроэлектрохимическим? Изучение влияния скорости сканирования потенциала на выраженность расщепления этих пиков и на соотношение их интенсивностей позволило бы выявить кинетическую природу наблюдаемого эффекта и, тем самым, подтвердить высказываемое предположение.
3. При сравнении спектров поглощения дипиррометенов (56) и (57) в ацетонитриле и воде (рис.30, стр. 93) в тексте диссертации не обсуждается появление в спектрах водных растворов длинноволновой полосы поглощения в области около 610 нм. При этом, как было видно на рисунке, приведенном автором в своем докладе на семинаре в ведущей организации, такая компонента присутствует и в спектрах водных растворов дипиррометенов с другими мезо-замещенными группами, для которых «эффект сильного сольватохромизма в водной среде не наблюдается» (стр. 92). Однако в работе природа этой длинноволновой полосы не обсуждается.
4. Для мезо-фурил- и мезо-тиенилзамещенных дибензодипиррометенов обнаружен новый интересный эффект гипсохромного смещения спектров поглощения на ~100 нм в водном растворе ацетонитрила относительно спектра для безводного ацетонитрильного раствора, при этом значительно изменяется и форма полос поглощения. Для интерпретации этого эффекта

автор предпринял значительные усилия и пришел к заключению, что, в присутствии воды наблюдаемый эффект может вызываться переключением водородных связей с внутримолекулярного хелатного типа на межмолекулярный с молекулами воды. Хотя обнаруженный эффект напоминает отрицательный сольватохромизм, но вряд ли этот термин уместен в данном случае. Аномально большой для сольватохромизма синий сдвиг полосы поглощения, отсутствие данных по смещению полос флуоресценции и/или стоксова сдвига в различных растворителях (или в смесях ацетонитрил/вода) и зависимостей спектральных сдвигов от параметров полярности (приближения Липперта-Матага, Кавски, Тафта, Райхардта и др.) – все это не позволяет отнести эффект к сольватохромизму. Возможно также проявление TICT (twisted intramolecular charge transfer) и AIE (aggregation-induced emission) эффектов.

5. При использовании дипиррометенов в качестве сольватохромных индикаторов мицеллообразования, по нашему мнению, получены сильно завышенные значения ККМ SDS. Предложенное объяснение, связанное с влиянием ацетонитрила, вводимого в систему для совмещения зонда с водным раствором, недостаточно обоснованно, т.к., например, в аналогичном подходе, использующем пирен [Aguiar J. et al. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1: 3 ratio method //Journal of colloid and interface science. – 2003. – Т. 258. – №. 1. – С. 116-122] или кумарин 153 [Prazeres T. J. V. et al. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153 //Inorganica Chimica Acta. – 2012. – Т. 381. – С. 181-187] в качестве сольватохромных зондов, они также вводятся в виде раствора в органическом растворителе. При этом получают значения ККМ порядка 8.2 мМ.

6. В отличие от автореферата, который практически не содержит ошибок и опечаток, текст диссертации вычитан недостаточно тщательно. Отсутствуют обозначения осей Y на рис. 37 диссертации и рис.8 и 10 автореферата. На стр.105 в тексте пропущен номер таблицы (Таблица 5). Встречаются неточные выражения типа «смещается в батохромно», «эксперименты по варьированию с изменением» (стр.92), и некоторые другие.

Приведенные выше замечания не имеют принципиального значения, по большей части носят рекомендательный характер, и не снижают ценности полученных результатов и общей высокой оценки работы.

Более того, диссертацию с уверенностью можно отнести к лучшим работам последних лет, выполненных в данном направлении. Также следует отметить высокий уровень



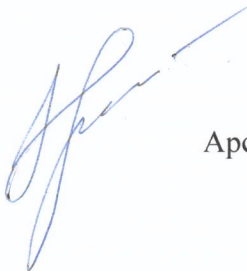
теоретической подготовки и экспериментальных навыков диссертанта, совершенное владение материалом, что проявилось при заслушивании его доклада и в ответах на вопросы на семинаре в ведущей организации.

### **Заключение**

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 обсужден и одобрен на заседании совместного коллоквиума лаборатории физической химии супрамолекулярных систем и лаборатории новых физикохимических проблем Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (протокол заседания № 3 от 21 апреля 2016 г.).

Зав. лабораторией Физической химии  
супрамолекулярных систем  
д.х.н. проф.



Арсланов В.В.

### Контактная информация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

[tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru)

Приемная директора: +7(495)955-46-30

Ученый секретариат: +7(495)952-20-71

Тел. лаборатории: +7(495) 9554489

E-mail Арсланова В.В.: [arslanov@phyche.ac.ru](mailto:arslanov@phyche.ac.ru); [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)