

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Прокопенко Александра Анатольевича** «*Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов*», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04** – «Физическая химия».

Комплексы дипиррометенов с дифторборатом (BODIPY) тестируются для применения в ряде областей: в качестве лазерно-активных сред (1), флуоресцентных зондов (2) и сенсбилизаторов для фотодинамической терапии (3). Комплексы d-металлов с дипиррометенами (dpm), в частности, дипиррометенаты цинка ($[Zn(II)(dpm)_2]$), обладают сходными с BODIPY свойствами, имея при этом ряд преимуществ: легкость самосборки в мягких условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, и высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры лиганда и свойств среды.

Объектами работы А.А. Прокопенко являлись дипиррометеновые комплексы цинка $[Zn(dpm)_2]$ с различными заместителями. Цель работы – исследование физико-химических свойств, необходимых для применения соединений в качестве лазерных сред и люминесцентных сенсоров, в зависимости от природы комплексообразователя, структуры лиганда, температуры и состава окружающей газовой среды. Исследовались спектрально-люминесцентные и сенсорные характеристики, устойчивость в протонно-донорных средах и фотостабильность под лазерным излучением.

В работе сделано следующее:

(1) В результате широкого скрининга физико-химических характеристик установлено, что в зависимости от структуры лиганда некоторые дипиррометенаты могут быть рекомендованы в качестве сенсорных сред на кислород. В частности, твердотельные образцы из метилцеллюлозы, окрашенные $[Zn(Br_2(CH_3)_4dpm)_2]$ и $[Zn(Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2dpm)_2]$, могут быть использованы для оптического определения концентрации кислорода в газовой смеси.

(2) Показано, что фотофизические и фотохимические характеристики поглощения и излучения определяются не только структурой лигандов и комплексообразователем, но и природой растворителя, в том числе устойчивостью дипиррометенатов в разных электронных состояниях.

(3) Показано, что, варьируя строение лигандов, можно изменять квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции.

(4) Показано, что фотостабильность $[Zn(dpm)_2]$ в целом ниже, чем у BODIPY с аналогичным лигандом. Предложен механизм фотодеградации, связанный с протонированием пиррольного азота и последующим необратимым выходом комплексообразователя в объем растворителя. Введение электроотрицательных заместителей увеличивает устойчивость комплексов.

Работа выполнена тщательно. Достоверность результатов обеспечивается применением ряда методов, среди которых выделяется «фирменный» метод определения сенсорных свойств на кислород. Эксперименты выполнены тщательно. Работы опубликованы, как будет видно из дальнейшего, в весьма серьезных журналах.

Таким образом, Александр Анатольевич Прокопенко проделал большую работу в области физической химии красителей. Полученные результаты представляют значительный интерес для специалистов, занимающихся фотофизикой и фотохимией сенсорных сред. Автореферат написан ясно, хорошим языком, тщательно вычитан.

Разумеется, при чтении автореферата достаточно объемной работы возникли, хоть и немногочисленные, вопросы.

1. *Вопрос научного плана.* Меня заинтересовало, каким образом автор измерил квантовые выходы фотодеградации комплексов (Табл. 3 Автореферата). Понимая, что детали могут быть найдены только в тексте диссертации, я обратился к нему. Оказалось, что использованная автором для вычисления квантовых выходов формула 7 на стр. 60 верна для случая, когда продукт фотохимической реакции не поглощает на длине волны регистрации. Из текста диссертации нельзя понять, верно это или нет. Если это не так, то квантовые выходы, приведенные в Табл. 3 автореферата, совпадающей с Табл. 7 диссертации, следует понимать как оценку снизу для истинных квантовых выходов фотодеградации.

2. *Замечание технического характера.* Автор утверждает, что (цитирую) «По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 3 статьи 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 (все статьи в российских научных журналах, переводные версии которых входят в Web of Science), 5 статей в сборниках материалов конференций, представленных в изданиях, входящих в Web of Science и / или Scopus», и.т.д. Читая такое, можно подумать, что у автора по сути три статьи, поскольку к статьям в сборниках мы относимся не очень-то серьезно. Однако среди того, что автор называет «5 статей в сборниках материалов конференций», скрываются полновесные статьи в Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry (8 страниц) и Journal of Molecular Liquids (7 страниц). Импакт-факторы этих журналов составляют 3.261 (второй квартиль) и 4.561 (первый квартиль). Эти журналы намного более авторитетны, чем те, которые выделены автором в качестве трех базовых, опубликоваться в них намного труднее, а уровень рецензирования не зависит от того, предназначена ли статья для спецвыпуска или нет. Таким образом, автор зачем-то принизил уровень своих публикаций.

Первое замечание не влияет на высокую оценку работы, а второе замечание, на мой взгляд, усиливает эту оценку.

Считаю, что объем и уровень материала диссертации Прокопенко Александра Анатольевича соответствуют требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. от 01.10.2018), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор безусловно достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Кандидат физико-математических наук Глебов Евгений Михайлович,
старший научный сотрудник лаборатории фотохимии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)

Адрес организации:

630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3
Тел. +7(383)3309150 (официальный телефон организации)
+7(383)3332385 (Глебов Е.М.)

Адрес электронной почты glebov@kinetics.nsc.ru

Новосибирск, 26 марта 2020 г.


/Е.М. Глебов/

Рожков Е.М. Глебова
22.03.2020
Заместитель директора
ИХКГ СО РАН
по научной работе, к.х.н.
Вадюлин С.В.