

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио директора федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института проблем
химической физики Российской академии наук,
доктор физико-математических наук



Ломоносов И.В.

«06» апреля 2020 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Прокопенко Александра Анатольевича «Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов»** представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04-Физическая химия

Ковалентные комплексы органических молекул с ионами p- и d-элементов являются активными хромофорами для видимой области спектра и могут использоваться в современных устройствах в качестве люминесцентных зондов. Соединения BF_2 с дипиррометенами (BODIPY), обладающие высокой фотостойкостью, были синтезированы в конце прошлого столетия, специально для активных сред перестраиваемых лазеров, и успешно заменили используемые для этого родаминовые, кумариновые и полиметиновые красители. Две последних декады (2000 – 2020 г.г.) в изучении дипиррометенатов показали, что для практического применения можно использовать не только BODIPY различных структур, но и комплексы дипиррометенов с d-элементами, которые могут быть получены более легким путём (легкая самосборка в мягких условиях) и обладают широким набором свойств в зависимости от структуры лиганда и растворителя. Для целенаправленного приготовления конкретных сред для разных оптических устройств необходимо более глубоко изучать связь структуры со свойствами комплексов, что обеспечит их эффективное применение. Например, недавно были синтезированы комплексы цинка с двумя одинаковыми дипиррометенами: $[\text{Zn}(\text{dpm})_2]$, поэтому на данном этапе актуально их изучение для дальнейшего применения не только в качестве лазерных сред, но и в сенсорике молекулярного кислорода в смеси и фотосенсибилизации его синглетно-возбужденной формы ($^1\text{O}_2$), что необходимо для использования в фотодинамической

терапии (ФДТ) и фотокатализе окислительных реакций. Систематическое изучение фотоники (фотофизики+фотохимии) позволит создать такие устройства, что подтверждает **актуальность** диссертационной работы.

В диссертации Прокопенко А.А. сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, перечислены научные положения, вынесенные на защиту.

Научная новизна результатов диссертационной работы:

- Впервые систематически изучены физико-химические свойства новых комплексов дипиррометенов с цинком (дипиррометенатов цинка – $[Zn(dpm)_2]$) в сравнении с дипиррометенатами бора (BODIPY) с аналогичными лигандами при возбуждении их излучением с различными параметрами (в том числе лазерным), установлено влияние комплексообразователя на свойства.
- Впервые на основе сравнения спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств $[Zn(dpm)_2]$ и BODIPY с аналогичными лигандами, содержащими тетрафенильные заместители в пиррольных циклах, установлены и объяснены особенности спектральных характеристик $[Zn(dpm)_2]$: двойные максимумы с необычным распределением интенсивности в длинноволновом поглощении, связанные с возникновением π -стэкинга в дипиррометенатах цинка благодаря наличию в таких лигандах фенильных циклов, лежащих в параллельных плоскостях.
- Впервые определена устойчивость в протонодонорных средах в основном и возбужденных состояниях, а также фотостабильность дипиррометенатов с цинком при лазерном возбуждении.
- Впервые на основе анализа спектральных особенностей ряда дипиррометенатов цинка в твердотельных образцах, окрашенных этими комплексами, сформулированы рекомендации по структуре новых дипиррометенатов для целенаправленного создания наиболее эффективных и экономичных сред оптических сенсоров на кислород в газовой смеси.

Практическая и теоретическая значимость диссертационной работы.

Совокупность полученных результатов при исследовании долгоживущего излучения в матрицах метилцеллюлозы, пропитанных дипиррометенатами цинка, демонстрируют возможность создания более эффективного, легко синтезируемого и экономичного оптического сенсора на кислород по сравнению с известными, что может с успехом применяться в экологии, биологии, химии и медицине. Полученные результаты расширяют имеющиеся представления о физико-химических свойствах координационных комплексов дипиррометенов, а также о взаимосвязи «структура-свойство» для неизученных подобных

систем.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение комплексообразователя в тетраметил-дипиррометенатах от В(III) к Zn(II) приводит к коротковолновому сдвигу максимумов поглощения, люминесценции и почти двукратному увеличению экстинкции.

2. Наличие двух специфических максимумов S_0-S_1 и S_0-S_2 в длинноволновом поглощении $[Zn(Ph_4-dpm)_2]$ и $[Zn(Ph_4-N-dpm)_2]$ связано с π -стэкинговым взаимодействием фенильного цикла одного лиганда с аналогичным циклом другого лиганда, находящихся в параллельных плоскостях. При отсутствии таких условий в $Ph_4-BODIPY$ и $Ph_4-N-BODIPY$, а также в алкил-производных дипиррометенатов с p- и d-элементами спектральные особенности и π -стэкинг отсутствуют.

3. Изменение фотофизических характеристик дипиррометенатов цинка(II) по сравнению с дипиррометенатами бора(III): 100-кратное уменьшение выхода флуоресценции и появление фосфоресценции в комплексах с цинком даже без галогенирования лигандов обусловлено участием высоковозбужденных электронных состояний $[Zn(dpm)_2]$ разной мультиплетности в дезактивации энергии возбуждения.

4. Устойчивость дипиррометенатов цинка(II) в протонодонорных средах в S_0 и $S_1^{Ф-К}$ состояниях ниже устойчивости дипиррометенатов бора(III) с аналогичными лигандами.

5. Фотопревращения дипиррометенатов Zn(II) и В(III) осуществляются как минимум по двум каналам: 1) взаимодействие протоноакцепторных центров лиганда в возбужденных Ф-К состояниях со специфической сольватной оболочкой, приводящее к необратимому выходу комплексообразователя из комплекса; 2) в дипиррометенатах с высоким выходом Т-состояний образуется 1O_2 , при взаимодействии с которым образуются коротковолновые фотопродукты.

Структура диссертации. Диссертационная работа Прокопенко А.А. имеет традиционную структуру. Она состоит из введения, 3 глав, включающих: 1-литературный обзор по синтезу и применению дипиррометенатов, 2-Объекты и методы исследования, 3-Обсуждение результатов, Заключение и выводы, списка литературы, включающего 83 наименования. Диссертация изложена на 108 страницах, содержит 54 рисунка и 7 таблиц. Работа выполнена в НИ ТГУ в рамках Госзадания Минобрнауки России: проект №4.6027.2017, Грантов Президента РФ НШ 512.2012.2 и 1305.2014.2, Грантов РФФИ № 14-33-90011-Бел_а, № 18-33-0028-мол_а и Программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Такая поддержка указывает на высокий уровень полученных в диссертации

результатов, что определяет **научную значимость** диссертации. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Во **введении** диссертантом обоснована актуальность, научная новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов, определены цель и задачи исследования, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора, представлены сведения об апробации работы (14 докладах на российских и международных конференциях) и 22 публикациях (8 из них в журналах, рекомендуемых ВАК для защиты кандидатских и докторских диссертаций, цитируемых WoS и Scopus), в которых излагаются основные результаты диссертационной работы.

В первом разделе представлен анализ литературных данных, в котором описана эволюция химии дипиррометеновых соединений, приведены основные методы синтеза комплексов дипиррометенов. Показаны возможные области практического применения дипиррометеновых комплексов в различных областях медицины, науки и техники.

В разделе 2 "*Объекты и методы исследования*" приведены структурные формулы изученных комплексов дипиррометенов и их обозначения, методики изготовления твердотельных полимерных объектов (матриц и пленок, окрашенных комплексами), подробно описаны методы и современное спектральное оборудование, использованное для экспериментального исследования спектрально-люминесцентных, фотофизических и фотохимических характеристик и сенсорных свойств комплексов, приведены формулы для аналитической обработки полученных результатов. Помимо этого, приводится подробное описание разработанной в лаборатории ЛФФМ НИ ТГУ экспериментальной установки на основе спектрометра CM2203 («Solar»), дополненного устройством приготовления газовой смеси с программным управлением (УПГС-4) для изучения сенсорных свойств. Комплексы цинка с дипиррометенами были синтезированы в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново) по установленным методикам контроля структуры и чистоты соединений. Состав и структура комплексов подтверждены данными ИК-спектроскопии, ПМР и элементного анализа, результаты опубликованы в работах сотрудников ИХР, а также в совместных статьях по изучению физико-химических свойств комплексов.

В третьем разделе в подразделах 3.1-3.2 представлены результаты изучения спектрально-люминесцентных характеристик и фотоники (квантовых выходов фотопроцессов) изученных цинковых комплексов в зависимости от замещения (структуры и места заместителя), растворителя и его температуры. Введение тяжелых атомов брома (**подраздел 3.2**) приводит к смещению спектра люминесценции и к увеличению эффективности фосфоресценции. В **подразделе 3.3** установлено, что для твердотельных

образцов, окрашенных дипиррометенатами цинка, зафиксировано изменение интенсивности люминесценции комплексов цинка в различном окружении: тушение фосфоресценции в атмосфере кислорода и ее увеличение в атмосфере аргона, что позволило рекомендовать такие образцы для определения концентрации кислорода в газовой смеси.

Подраздел 3.4. Стабильность дипиррометенатов с цинком в протондонорных средах меньше стабильности соответствующего BODIPY с аналогичным лигандом из-за уменьшения электронной плотности на пиррольном азоте в более электроотрицательных BF_2 дипиррометенатах по сравнению с дипиррометенатом цинка.

Подраздел 3.5. посвящен изучению фотостабильности комплексов. Самым фотостабильным из изученных в настоящей работе является $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ -комплекс при возбуждении видимым светом (532 нм), а не наиболее устойчивый в $(S_1)^{\text{Ф-К}}$ состоянии в протондонорных средах $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ -комплекс в связи с высокой электронодонорностью (Ph-N) заместителя. Самые нефотостойкие – бромированные алкил-комплексы цинка при УФ-возбуждении (355 нм) с повышенным выходом триплетов. Отсутствие корреляции фотопревращений и устойчивости в протондонорных средах в $S_1^{\text{Ф-К}}$ состоянии означает, что фотопревращения комплексов $[\text{Zn}(\text{-dpm})_2]$ осуществляются при суммарном участии специфической сольватной оболочки в возбужденном состоянии и эффективности образования в таких комплексах T-состояний с последующей генерацией $^1\text{O}_2$, для которой $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ - и дибромированные комплексы наиболее предпочтительны.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В литературном обзоре не отражены спектрально-люминесцентные и физико-химические свойства комплексов дипиррометенов с металлами, поэтому дальнейшее перечисление потенциальных областей использования выглядит нелогично. Кроме того, непонятно для чего обсуждаются OLED и применение не относящихся к теме диссертации соединений в фотодинамической терапии, а также подробное описание (на три страницы) применения фотодинамической терапии в стоматологии.

2. Структура, изображённая на рисунке 1.2, некорректна, так как содержит пентавалентный углерод и двухвалентный азот.

3. На странице 54 (раздел 2.2.3) указано, что автор готовил растворы с разной концентрацией кислоты HCl (от 10^{-4} до 40-50%). Возникает вопрос: каким образом были приготовлены эти растворы, если коммерчески доступной является 36% соляная кислота?

4. На странице 62 (раздел 3.1) сравниваются спектральные характеристики комплексов $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ и $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$. При этом неправильно использован

термин «гетеролептический» по отношению к комплексу $(\text{CH}_3)_4\text{-BODIPY}$, содержащим один dpm -лиганд. Логичнее было использовать другую терминологию: билигандный и монолигандный комплексы.

5. Страница 76 (раздел 3.3), фосфоресценция $[\text{Zn}((\text{CH}_3)_4\text{-dpm})_2]$ в присутствии O_2 не исчезает, ее интенсивность уменьшается примерно на 30%.

6. На странице 85 (раздел 3.4) предполагается, что вследствие высокой электроотрицательности атомов брома наблюдается понижение электронной плотности на координированных атомах азота и, соответственно, их основности, это затрудняет атаку координированных атомов азота протоном в начальной стадии. Однако атомы брома обладают более низкой электроотрицательностью (по Полингу) по сравнению с атомами азота.

7. Из рисунка 3.18 (стр. 87) абсолютно непонятно, какой спектр получен для раствора с наименьшей концентрацией HCl , а какой для раствора с наибольшей.

8. На странице 87 (раздел 3.4) говорится, что при увеличении концентрации кислоты в этанольных растворах комплексов $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-dpm})_2]$ и $[\text{Zn}((\text{Ph})_4\text{-N-dpm})_2]$ наблюдаются 2 и 3 изобестические точки соответственно. Однако из рисунков титрований (рис. 3.17 и 3.20) нельзя установить наличие даже одной изобестической точки.

9. На странице 90 (раздел 3.4) имеется фраза: «по уменьшению поглощения $S_0\text{-}S_1$ перехода». Правильнее было бы использовать фразу «по уменьшению поглощения $S_0\text{-}S_1$ полосы» или «по уменьшению интенсивности $S_0\text{-}S_1$ перехода»

10. Вызывает вопросы метод расчета квантового выхода фотопревращений ϕ , который приведен на странице 60 (раздел 2.3). Заявляется, что молекулярная фотостабильность активной среды ϕ определяется как квантовый выход фотопревращений и необратимых фотопродуктов и характеризуется совокупностью фотофизических и фотохимических процессов в облучаемой молекуле. Измеряется как отношение числа распавшихся молекул $N_{\text{превр}}$ к числу возбужденных $N_{\text{возб}}$ (или поглощенных фотонов). Далее приводится формула (7), из которой следует, что количество распавшихся молекул $N_{\text{превр}}$ рассчитывали по падению оптической плотности в максимуме поглощения исследуемых соединений. При этом такой способ оценки $N_{\text{превр}}$ справедлив только в том случае, когда фотодеградация приводит к образованию фотопродуктов, которые не имеют поглощению на длине волны измерения оптической плотности (в максимуме полосы поглощения). Доказательств того, что фотопродукты не окрашены, нет ни в разделе 2.3 ни в разделе 3.5. С большой вероятностью фотопродукты при очень длительном облучении также будут деградировать, но их структуры и соответственно квантовые выходы фотопревращений будут отличаться. Таким образом, величина ϕ будет сильно зависеть от

выбранных времен облучения. Кинетических кривых фотопревращений изучаемых комплексов автор не приводит, поэтому оценить справедливость выбранного метода оценки молекулярной фотостабильности не представляется возможным.

11. На странице 93 в таблице 7 (раздел 3.5) приводятся данные по фотостабильности дипиррометенатных комплексов. Из таблицы следует, что дибромзамещенные тетраметил- и диметил-дипентил-цинковые комплексы при УФ-возбуждении (355 нм) демонстрируют на два порядка более низкую фотостабильность. Диссертант объясняет этот эффект увеличенной генерацией синглетного кислорода дибромпроизводными с последующим взаимодействием исходных комплексов с $^1\text{O}_2$, однако не берет в расчет тот факт, что связь Ag–NaI способна под действием света гомолитически диссоциировать. Особенно этот эффект проявляется для арилбромидов и арилиодидов.

12. Второе защищаемое положение недостаточно доказано: для подтверждения гипотезы о наличии π -стэкинга необходимо проведение ЯМР-эксперимента или квантово-химического расчёта.

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера и не отражаются на оценке диссертации. Полученные соискателем экспериментальные данные, а также выводы и заключения достоверны. Выводы диссертации, приведенные в Заключение, полностью соответствуют поставленной цели и задачам исследования, а диссертационная работа в целом вносит существенный вклад в развитие спектроскопии и фотоники комплексов состава $[\text{Zn}-(\text{dpm})_2]$ для их дальнейшего применения в оптических устройствах.

По материалам работы опубликованы 3 статьи в журналах из перечня ВАК. Основные результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на 12 международных конференциях. Автореферат и рукопись диссертации оформлены в соответствии с требованиями стандартами документов ВАК РФ.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в научных исследованиях и учебных курсах МГУ им. М.В.Ломоносова, Сибирского федерального, Южного федерального, Казанского и других классических университетов, Института органической химии РАН им. Н.Д.Зелинского, Института химии растворов РАН им. Г.А.Крестова и других научных институтов.

Таким образом, диссертация Прокопенко Александра Анатольевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи установления закономерностей влияния структуры лиганда дипиррометеновых комплексов цинка на их физико-химические свойства (спектрально-люминесцентные, сенсорные, устойчивость в

протонодонорных средах и фотостабильность) под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Прокопенко А.А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв подготовила старший научный сотрудник лаборатории фотоники наноразмерных структур ИПХФ РАН, кандидат химических наук Мартянова Елена Геннадьевна.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании секции № 9 Ученого совета Института проблем химической физики РАН с участием лаборатории фотоники наноразмерных структур, протокол заседания № 8 от 07 февраля 2020.

Руководитель секции № 9 Ученого совета
Института проблем химической физики РАН
чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., профессор
Владимир Федорович Разумов
Заведующий лабораторией
фотоники наноразмерных структур



Сотрудник
Владимир Федорович Разумов
Заведующий лабораторией
фотоники наноразмерных структур

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1;
+7 (49652) 2-44-74; office@icp.ac.ru; <https://www.icp.ac.ru>.