

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Прокопенко Александра Анатольевича

«Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов»),

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Фотохимия гетероциклов и их металлокомплексов имеет целый ряд современных важных приложений, таких как фотодинамическая терапия, люминесцентная диагностика, альтернативная энергетика, экологически чистые технологии, разработка фоточувствительных материалов и сенсорных элементов. В настоящее время активно продолжается поиск новых соединений, в том числе из пирролсодержащих красителей разнообразной структуры, с оптимальным набором физико-химических свойств.

Диссертационная работа Прокопенко А.А. посвящена выяснению роли цинкового катиона в его дипиррометеновых комплексах и влияния особенностей структуры лигандов на физико-химические свойства металлокомплексов, прежде всего фотохимические. На сегодняшний день с точки зрения физической химии и биомедицины наиболее изученными являются комплексы дипиррометенов с дифторборатом. Однако переход к другим комплексообразователям интересен ввиду их необычных координационных, электронных и фотофизических свойств, а также относительной легкости получения их комплексных соединений. В этом актуальном направлении Прокопенко А.А. обратился к разнообразным дипиррометеновым комплексам цинка. Представлялось значимым определить устойчивость в протонодонорных средах новых соединений в основном и возбужденных состояниях, установить возможность проявления комплексами излучательных свойств в зависимости от условий возбуждения и окружения. В целом диссертационная работа была нацелена на поиск закономерности «структура-свойства» в ряду цинковых комплексов дипиррометенов различного строения.

Диссертация Прокопенко А.А. имеет традиционную структуру. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, представленного пятью разделами, заключения и выводов, списка литературы из 83 наименований. Работа изложена на 108 страницах, иллюстрирована 54 рисунками и 7 таблицами.

Во введении диссертантом обосновывается актуальность выбранной темы исследования, отмечается новизна, научная и практическая значимость работы, формулируются ее положения, приводятся данные об апробации работы.

В главе 1 приведен обзор литературы, в котором представлены и обобщены сведения о способах получения и свойствах известных дипиррометенов и освещены возможные области их практического применения от лазерной техники до медицинских препаратов и сенсоров. Анализ научной литературы позволил автору определиться с выбором структуры соединений, спланировать эксперимент, обосновать необходимость использования методов исследования.

Глава 2 представляет собой методическую часть, в которой подробно рассмотрены методы исследования (спектральные и люминесцентные методы, методика определения сенсорных характеристик, эксперимент по определению параметров устойчивости металлокомплексов).

Результаты диссертационной работы представлены в разделах 3.1-3.5 главы 3. Раздел 3.1 посвящен оптическим и флуоресцентным свойствам алкил-, фенил-, фенил-*аза*- и галогензамещенных цинковых комплексов дипиррометенов. Автор обращает внимание на тот факт, что в комплексах дипиррометенатов цинка в отличие от дифторборатов выход флуоресценции в полярном растворителе близок к нулю (составляет доли %) даже без галогензамещения. Введение атомов галогенов в качестве заместителей вместо алкильных групп в лиганде увеличивает выход интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого атома» и уменьшает эффективность флуоресценции. Наличие двух специфических максимумов длинноволнового поглощения фенил- и фенил-*аза*-замещенных дипиррометенов цинка автор объясняет π - π -стэкинговым взаимодействием фенильных циклов двух лигандов. При отсутствии таких условий в фенил- и фенил-*аза*-замещенных BODIPY, а также в алкилпроизводных дипиррометенатов двойные максимумы отсутствуют, что подтверждает такое отнесение полос поглощения.

В разделе 3.2 обсуждается фотофизика излучательных процессов. Комплексы цинка с фенил- и галогензамещением имеют по одному максимуму фосфоресценции, что объясняется стабилизацией объемных фенильных заместителей дипиррометеновых лигандов (в отличие от метилзамещенного цинкового комплекса дипиррометена). В разделе 3.3 описано тушение фосфоресценции цинковых дипиррометенатов кислородом и продемонстрирована возможность разработки сенсорного устройства для определения кислорода. Полученная прямолинейная зависимость интенсивности фосфоресценции от концентрации кислорода указывает на возможность создания оптических сенсоров на основе цинковых комплексов в диапазоне 0-50 % содержания кислорода.

Разделы 3.4 и 3.5 содержат данные об устойчивости в кислотных средах новых цинковых комплексов и характеристики их фотостабильности. В ряде случаев обнаружена связь фотохимической стабильности изученных дипиррометенатов с их свойствами в

протонодонорных средах, на основании чего сделан вывод, что механизм фотопревращений дипиррометенатов сложный, обусловленный как устойчивостью в протонодонорных средах при возбуждении, так и более эффективным образованием $^1\text{O}_2$ галогенированными комплексами за счет увеличения выхода Т-состояний согласно эффекту «тяжелого атома» и последующего взаимодействия с $^1\text{O}_2$ исходных комплексов.

За обсуждением результатов следует заключение, в котором суммированы итоги работы и освещена перспектива дальнейшего развития научного направления.

Пиррометеновые комплексы пока не получили широкого использования в биомедицине в связи с трудоемкостью их синтеза и недостаточно эффективными фотофизическими свойствами. Этим вопросам и было уделено внимание в работе Прокопенко А.А. Таким образом, новизна защищаемых положений диссертации не вызывает сомнений. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов, сопоставлением результатов с литературными данными и публикациями в рецензируемых изданиях.

Диссертационная работа прошла необходимую апробацию. Материалы диссертации были опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах Перечня ВАК РФ («Химия высоких энергий», «Известия высших учебных заведений. Физика», «Журнал физической химии»), переводные версии которых представлены в наукометрической базе Web of Science, и 12 статьях и тезисах по материалам докладов на конференциях международного уровня.

Среди достоинств работы следует отметить:

- 1) обнаружение π - π -стэкингового взаимодействия фенильных циклов лигандов в двух цинковых дипиррометенах;
- 2) выявление среди рассмотренных соединений дипиррометенатов с высоким выходом генерации триплетных состояний с возможностью образования синглетного кислорода;
- 3) методически проработанный подход к получению чувствительных к кислороду фосфоресцентных твердотельных датчиков.

Несмотря на положительное впечатление от ознакомления с диссертацией, при ее прочтении возникли не носящие принципиального характера следующие вопросы и замечания:

- 1) чтение диссертации и автореферата существенно бы облегчил список использованных сокращений;
- 2) во всех формулах цинковых комплексов дипиррометенов было бы правильное рисовать связь между цинком и иминовым азотом стрелкой или пунктиром;

3) в методической части превосходно описаны приборные возможности, в то время как не достаточно полно даны важные детали эксперимента, например, какие кюветы были использованы в спектральных методах; не указаны квантовые выходы флуоресценции веществ-стандартов и нет ссылок на соответствующие источники; в уравнении (7) не все обозначения расшифрованы и не ясно, как они определяются на практике;

4) вывод о зависимости квантового выхода флуоресценции цинковых дипиррометенов от длины волны возбуждающего света (с. 63) требует более обстоятельного объяснения;

5) диссертация и автореферат содержат минимальное количество опечаток и ошибок пунктуационного характера, однако при чтении встречается довольно много неудачных выражений, обозначений и терминов, например, «хорошая стабильность» (с. 3), «с литием(I)» (с. 23), «сек.» (с. 41), «выходом комплексообразователя из комплекса» (с. 59), «долгоживущего излучения» (с. 70) и т.п.; на рисунках 3.15, 3.17 и 3.20 диссертации и рисунке 6 автореферата на оси ординат указано «D, отн. ед.», хотя D – безразмерная величина; в иллюстрациях встречаются англоязычные элементы (например, на рисунках 1.11 и 2.2); о смысле некоторых выражений типа « $K < 0.1\text{см}$ » (с. 71) или « $T_1 = 820\text{ нм}$ » (с. 72) остается только догадываться; попадает запятая в качестве разделителя в десятичных дробях (с. 53);

6) в перечне «Выводов» пункт 1 следовало бы конкретизировать с указанием особенностей влияния отдельных заместителей на свойства металлокомплексов; в целом все выводы можно было бы сформулировать лаконичнее;

7) обсуждение результатов в главе 3 представлено пятью разделами (разделы 3.1-3.5), хотя во введении автор говорит про шесть разделов (с. 11).

Сделанные замечания ни в коей мере не ставят под сомнение выводы, сформулированные автором. Диссертация Прокопенко А.А. – законченная научно-квалификационная работа, цель которой достигнута.

Автореферат в полной мере отражает материал, представленный в диссертации. Публикации по теме исследования полностью охватывают результаты, обсуждаемые в диссертационной работе. Поставленные в работе задачи выполнены, представленные данные достоверны, сделанные выводы аргументированы.

Результаты, полученные в работе, будут полезны для ученых и специалистов, работающих в области фотохимии координационных соединений, экологии, фотомедицины, физической химии.

Считаю, что диссертация «Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов» отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Прокопенко Александр Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
Лобанов Антон Валерьевич
доктор химических наук
специальность 02.00.04 – физическая химия
профессор кафедры общей химии
Института биологии и химии

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ)
119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1, стр. 1.
<http://mpgu.su> (499) 245-03-10, mail@mpgu.su

Тел. +7 (495) 683-15-92
Электронная почта: av.lobanov@mpgu.su

«19» марта 2020 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

