

О Т З Ы В

официального оппонента доктора химических наук, профессора Ткачева Алексея Васильевича на диссертационную работу 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*

Актуальность темы исследования. Люминесцентные вещества и материалы привлекают внимание исследователей на протяжении длительного времени, и в настоящий момент этот интерес только усиливается по причине обнаружения новых областей использования эффектов люминесценции. Особое значение имеет фотолюминесценция как основа различных методов исследования и технических решений. Одной из перспективных групп фотолюминесцирующих веществ являются комплексы дипиррометенов с катионами *p*-, *d*- и *f*-элементов. В этом ряду уже найдено много перспективных веществ, и поиск интенсивно продолжается (**BODIPY Dyes: A Privilege Molecular Scaffold with Tunable Properties**, Eds.: Jorge Bañuelos-Prieto & Rebeca Sola Llano, IntechOpen 2019, DOI: 10.5772/intechopen.75220; Antina, E. V. et al. **Fluorescent indicators of metal ions based on dipyrromethene platform**. *Dyes and Pigments*. 2017, Vol. 136, IPp. 368-381, DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.08.070). В этой связи предпринятое соискателем исследование по установлению закономерностей влияния структуры лиганда дипиррометеновых комплексов цинка на их физико-химические свойства под действием лазерного излучения с различной энергией и интенсивностью в условиях изменения температуры и состава окружающей газовой среды представляется весьма актуальным.

Научная новизна исследований и полученных результатов. Соискателем выполнено систематическое исследование спектрально-люминесцентных свойств ряда новых цинковых дипиррометенатов различного строения и показано, что:

- для тетрафенил- и тетрафенил-аза-замещенных дипиррометенатов цинка обнаружено наличие двойных максимумов в спектрах поглощения с необычным распределением интенсивности;
- при исследовании долгоживущего излучения дипиррометенатов цинка в замороженных растворах и твёрдых полимерных матрицах на основе метилцеллюлозы при комнатной температуре установлена зависимость интенсивности фосфоресценции от состава окружающей газовой смеси;
- обнаружено, что устойчивость Zn-содержащих комплексов в кислых средах меняется в достаточно широких пределах для соединений исследованного ряда и определяется набором заместителей в дипиррометеновом лиганде;
- показано, что исследованные комплексы обладают высокой фотостабильностью;

Полученные соискателем данные являются оригинальными и позволяют прогнозировать перспективность использования соединений ряда замещенных Zn-содержащих комплексов в различных оптических устройствах.

Теоретическая значимость. Совокупность полученных результатов расширяет теоретические представления в области физической химии растворов координационных соединений и позволяют прогнозировать ряд физико-химических и оптических свойств новых молекулярных систем, включающих ансамбли органических флуорофоров.

Практическая ценность. Результаты исследования фосфоресценции комплексов в твёрдых матрицах метилцеллюлозы открывают путь к созданию эффективного и экономичного оптического сенсора на кислород для применения в исследовательских и диагностических целях.

Содержание диссертации. В структуре диссертации есть все необходимые разделы, включая оглавление, введение, литературный обзор, перечень объектов и методов исследования, обсуждение результатов, заключение и список цитируемой литературы. Все разделы содержат требуемую информацию в достаточном объеме:

- в обзоре литературы даны важнейшие сведения из области исследования дипиррометеновых соединений и их комплексов;
- в разделе «Объекты и методы исследования» приведены структуры изученных комплексов, охарактеризованы использованные растворители и вспомогательные вещества, описаны приборы, оборудование и методики, использованные при изучении спектрально-люминесцентных свойств, сенсорных характеристик, устойчивости комплексов в протонодонорных растворителях и при измерении квантовых выходов фотопревращений, а также методики аналитической обработки результатов;
- в разделе «Результаты и обсуждение» приводится описание полученных данных и их интерпретация в части изучения спектрально-люминесцентных свойств растворов, исследования долгоживущего излучения замороженных растворов комплексов дипиррометенов, изучения тушения фосфоресценции дипиррометенатов цинка кислородом, изучения устойчивости комплексов в основном и возбужденных состояниях и фотохимических свойств;
- в разделе «Заключение» приводятся выводы по результатам проделанной работы и формулируются перспективы разработки темы исследований;
- в разделе «Список использованной литературы» приведено библиографическое описание литературных источников, на которые даются ссылки в тексте Диссертации.

Представленная диссертация написана ясным языком, легко читается и свидетельствует о хорошей теоретической и экспериментальной подготовке соискателя.

Вместе с тем, к диссертационной работе имеется ряд замечаний, связанных, главным образом, с оформлением и стилистикой изложения:

1. сокращение «дрп» для обозначения дипиррометенового лиганда (dipyrromethene) является неудачным, поскольку в координационной химии такое сокращение давно зарезервировано для дипивалоилметановых комплексов (dpm = dipivaloylmethane);
2. упоминаемый на стр. 7 и 82 «коротковолновой сдвиг максимумов поглощения» в спектроскопии традиционно именуют гипсохромным сдвигом;
3. неудачные выражения: «хромофорная активность» (стр. 3), «деактивация энергии возбуждения» (стр. 67, 70, 73, 96); «прямолинейная зависимость» (стр. 11);
4. на стр. 10 сказано: «Эти особенности связаны с участием в дезактивации энергии возбуждения состояний пл-типа, локализованных на мезо-азоте»; однако словосочетание «мезо-азот» не является термином и требует пояснений, поскольку в разных молекулярных системах понятие «мезо-атом» имеет разное содержание (см. также стр. 31);
5. в научной химической литературе изображения химических превращений принято называть схемами, в отличие от графиков, диаграмм, проекций трехмерных объектов и т. д., которые именуют рисунками; в тексте диссертации все графические объекты без разбора называются рисунками;
6. встречаются несогласованные предложения: «Возможен иной способ синтеза, заменяв альдегид хлорангидридом» (стр. 19); «Некоторые комплексы дипиррометенов переходных металлов могут быть получены прямой реакцией устойчивых в молекулярной форме дрп-лиганда с солью металла» (стр. 22); «теоретическое прогнозирование и синтез новых хорошо люминесцирующих молекул с низким квантовым выходом фотопревращений» (стр. 28); «Так, способность некоторых азотсодержащих соединений тушить флуоресценцию сенсорного материала, привело к созданию датчиков на

взрывчатые вещества.» (стр. 35); «А если объединить краун-эфир с фталоцианинами или порфиринами [45], то можно получить наноразмерные упорядоченные архитектурные ансамбли, состоящие из нескольких десятков гетероядерных макроциклических комплексов, расположенных друг над другом, образуя стопы.» (стр. 36);

7. попадают опечатки или непонятные слова: структурная формула дипиррометена на рис. 1.2 изображена не верно (стр. 15); «Эта реакция позволяет получать неорганический (?) ряд пирролов из оксимов ацильных производных и ацетилен» (стр. 20), «соединены» (стр. 20), «Одним из перспективных направлений использования пиррометенов в медицине является фотодинамическая терапия лечения вирусов (!?) и онкологических заболеваний [47].»; «Однако на сегодняшний день отсутствуют систематические знания ...» (стр. 43); «Следует различать молекулярную и генерационную (?) фотостабильность.» (Стр. 60); «Переход от неполярного циклогексана к специфическому (?) этанолу, способному к дополнительным взаимодействиям с комплексообразователями и гетероатомами...» (Стр. 96-97 вывод 5);
8. встречаются лишние запятые (стр. 22: « Но, часто встречаются случаи...»; стр. 22: «В данном методе, для увеличения реакционной способности лиганда дипиррометена и выхода конечного продукта, в смесь вводят депротонирующий основной агент (триэтиламин и другие амины)»; стр. 34: «А потому, Хлебунов А.А. с соавторами в своей статье [40] представляют...»; стр. 35: «Так, способность некоторых азотсодержащих соединений тушить флуоресценцию сенсорного материала, привело к созданию датчиков на взрывчатые вещества.»; стр. 38: «Причем, максимальная концентрация препарата в тканях достигает...»; стр. 39: « Вследствие этого; происходит восстановление...»);
9. встречаются предложения, где запятых не достаёт (вводное слово «так» выделяется запятыми - стр. 3, 20, 32; стр. 25: «Дипиррометены в свое время ... лазерных сред, и до сих пор активно изучаются...»; стр. 34: «Но, как отмечают авторы [40],...»);

Встречаются также не вполне ясные утверждения, которые требуют пояснений:

10. На стр. 22 сказано: «Следует отметить, что присутствие в синтезе нитратов и нитритов металлов не желательно, потому что в продуктах образуются сильные кислоты, что смещает равновесие реакции комплексообразования в сторону исходных реагентов. Для увеличения выхода конечного продукта эффективнее использовать ацетаты...». Не вполне ясно, что именно имел в виду соискатель, поскольку из нитритов должна получаться азотистая кислота, которая относится к слабым кислотам.
11. На рис. 2.1 (стр. 45) в формуле $[Zn(Br_2(C_5H_{11})_2(CH_3)_2-dpm)_2]$ не указано, что стоит за фрагментом структуры C_5H_{11} , хотя для радикала такого состава возможно несколько структурных и пространственных изомеров. В тексте так же нет пояснений на этот счёт.
12. На стр. 71 сказано: «Подобная сложность фотофизических свойств и малый выход флуоресценции может быть обусловлена существованием различных структурных конформаций комплекса $[Zn((CH_3)_4-dpm)_2]$ при возбуждении: например, более и менее «плоской» форме с разными диэдральными углами между плоскостями лигандов. При УФ-возбуждении одна из этих конформаций...». Здесь не ясен смысл выражения «структурных конформаций» и не понятно, каких диэдральных углах идёт речь, поскольку нет ни одного изображения трёхмерной модели.
13. На стр. 85 сказано: «...наблюдается понижение электронной плотности на координированных атомах азота и, соответственно, их основности, это затрудняет атаку координированных атомов азота протоном в начальной стадии, лимитирующей процесс протолитической диссоциации хелатов.» Однако не ясно, откуда следует, что протонирование — это лимитирующая стадия, и что протонирование идёт по атомам азота.
14. На стр. 96 в выводе 3 сказано: « Замена комплексообразователя – бора(III) на цинк(II) – влечет за собой не только двукратное увеличение числа координируемых хромофорных лигандов и увеличение экстинкции, но и повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения...». Во-первых, не ясно, что такое « неплоскостность комплексов». Во-вторых, из текста вывода можно понять, что автор рассматривает комплексообразователь — бор(III) и цинк(II) — всего лишь как элементы структуры, связывающий определенным образом хромофорные фрагменты и сам по себе не влияющий на фотофизические и фотохимические характеристики. Но это не так, в особенности — в случае атома Zn.
15. Автор неоднократно пишет о том, что для понимания того или иного процесса «необходимо применение квантово-химических расчётов», но нигде не сказано, почему их не делали, и лишь на стр. 92 сказано, что это «выходит за рамки настоящей работы». Вместе с тем, даже расчёты в самом простом варианте (геометрия основного состояния) мог бы ответить на ряд важных вопросов: возможно ли прямое протонирование атомов азота? Возможна ли образование водородных связей между молекулами растворителя (спирта) и атомами азота?

Помимо этого:

16. На стр. 14 со ссылкой на работу [3] сказано: «считались балластными продуктами метаболизма, а в результате последних исследований доказана важнейшая роль билирубина как естественного антиоксиданта в сердечной мышце и других тканях организма.» Однако в списке литературы под номером [3] дана ссылка на диссертацию «Билирубин и его синтетические аналоги: сольватация, кислотно-основные, координационные свойства», которая к приведённому утверждению отношения не имеет.
17. В некоторых случаях в литературном обзоре встречаются совершенно ненужные для данной работы подробности. Например, на стр. 40 сказано: «... на десне формируется особая фотокоагуляционная пленка, которая, как биологическая повязка, предохраняет ткань от повторного внедрения болезнетворных бактерий и способствует закрытию пародонтальных карманов. Часто даже одного сеанса бывает достаточно, чтобы снять воспаление и кровоточивость десен. Рекомендуется проведение 2–3 сеансов ФДТ.»; на стр. 41: «При кариесе: после удаления мягкого деминерализованного дентина оставшаяся инфицированная поверхность поражения обрабатывается фотосенсибилизатором в течение 30 сек., а затем с помощью кариес-наконечника активизируется на 60 сек., оставляя свободную от бактерий структуру, готовую к реставрации.» Такой текст был бы уместен, если бы соискатель писал диссертацию в области стоматологии...
18. На стр. 59 дано неверное толкование величины силы кислоты pK_a : «Эти характеристики выбраны по аналогии с величиной pK_a , характеризующей вероятность отрыва протона от кислоты, сопряженной данному основанию, или вероятность присоединения протона основанием...». Величина pK_a характеризует не вероятность отрыва, а равновесные концентрации.
19. На стр. стр. 86 сказано: «Устойчивость $[Zn(dpm)_2]$ -комплексов продолжает увеличиваться при замене тетраметильных заместителей на более электроотрицательные тетрафенильные...». Здесь, вероятно, имелись в виду не заместители, а лиганды.
20. Раздел «2.2.1 Спектрально-люминесцентные свойства растворов дипиррометенатов» местами напоминает рекламный проспект фирмы Varian. Собственно, так оно и есть, поскольку значительная часть текста слово-в-слово заимствована из описания «Сканирующий спектрофлуориметр Cary Eclipse (Varian)» (http://www.laborant.net/catalog/analiticheskoe_oborudovanie_3/spektrofotometri_15/skaniruyushhijj_spektrofluorimetr_cary_eclipse_varian_p7226).
21. На стр. 73-74 2 абзаца — до и после рис. 3.7 — полностью идентичны.
22. Стр. 94 сказано: «...добавление в раствор дипиррометенатов диазабициклооктана (DABCO) [82], обладающего щелочной реакцией...». Однако диазабициклооктан не обладает щелочной реакцией, но является конкурирующим основанием.

Замечания к списку литературы:

23. В ссылке № 18 дано не точное название статьи. Правильно так: «Homoleptic, four-coordinate azadipyrromethene complexes of d10 zinc and mercury».
24. В ссылке № 50 дано не точное название статьи. Правильно так: «Quenching of luminescence by oxygen.»
25. В ссылке № 53 дан неправильный перевод названия статьи с итальянского и название журнала. По данным портала PubMed название статьи и журнала выглядят так: **Substances with antibacterial and antifungal activity. VI. Synthesis and microbiologic activity of new derivatives of 1,5-diarylpyrrole and 1,4-pyrrolphenylene.** *Farmaco (Societa chimica italiana)*.
26. Непонятное сокращение «is.» в ссылках №№ 18, 20, 24, 25, 77.
27. Для ряда русскоязычных источников даны номера выпусков, что ГОСТом не предусмотрено.

Вместе с тем, перечисленные выше замечания носят по большей части технический характер и не затрагивают существо проделанной работы и не влияют на общую очень положительную оценку выполненного диссертационного исследования.

Степень обоснованности научных положений и выводов, достоверность полученных результатов. В целом, диссертацию характеризует высокий научный уровень. Диссертация представляет собой завершённое исследование и содержит значительный объём новых научных данных. Диссертационное исследование выполнено на высоком уровне с использованием современных методов исследования. Основные результаты являются

новыми, представляющими значительный научный и, в ряде случаев, практический интерес. Достоверность результатов и их интерпретация не вызывают сомнения.

Публикации и апробация. Основные результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в профильных научных журналах, входящих в систему поисковой интернет-платформы *Web of Science*, и в материалах отечественных и международных конференций. Автореферат в полном объеме отражает содержание работы.

Представленная диссертация Прокопенко А. А. «Влияние структуры лиганда и природы комплексообразователя на физико-химические свойства цинковых комплексов дипиррометенов» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по пунктам 5 и 10. Диссертация Прокопенко А. А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи в области физической химии, а именно расширение теоретических представлений в области физической химии растворов координационных соединений для прогнозирования физико-химических и оптических свойств новых молекулярных систем, содержащих сложные ансамбли органических флуорофоров.

Диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 (в редакции от 01 октября 2018 г.), а её автор, Прокопенко Александр Анатольевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий Лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН,
доктор химических наук по специальности 02.00.03 — Органическая химия,
Профессор

Ткачев Алексей Васильевич

(383)330-88-52
atkachev@nioch.nsc.ru
<http://web.nioch.nsc.ru/terpenlab/>

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9

(383)330-88-50
benzol@nioch.nsc.ru
<http://web.nioch.nsc.ru>

Подпись зав. лабораторией терпеновых соединений
НИОХ СО РАН
д.х.н. Ткачева А.В.
ЗАВЕРЯЮ:

27.03.2020



Ученый секретарь НИОХ СО РАН
к.х.н. Бредихин Роман Андреевич