

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации 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

Разработка эффективных методов синтеза и изучение различных синтетических порфириноидов является актуальной научной проблемой, решение которой определяет практические перспективы применения этого класса соединений при создании новых функциональных материалов для органической электроники, катализа, нелинейной оптики, солнечной энергетики, медицины и др. важных областей. Не менее важно и исследование нециклических ди- и олигопирролов, которые с одной стороны являются удобными предшественниками полипиррольных макроциклических соединений, а с другой сами могут проявлять интересные и ценные свойства, например, как дипиррометены и их комплексы являющиеся уникальными флюорофорами (BODIPY и др.).

Диссертационная работа Д. С. Андрианова, посвящённая исследованию мезо-арилзамещенных дибензодипиррометенов (в т. ч. новых гетарильных производных) и разработке на их основе направленного метода синтеза 10,20-диарил-5,15-диаза-тетрабензопорфиринов и изучению их строения и спектрально-люминесцентных свойств вносит несомненный вклад в решение этих актуальных задач.

Автором диссертации разработаны методы синтеза новых мезо-арилзамещенных дибензопиррометенов, и установлены причины сильного сольватохромизма их гетарилзамещенных производных в водных растворах. Получение дибензопиррометенов, функционализированных азидокарбонильными группами по  $\alpha, \alpha'$ -положениям, позволило предложить эффективный селективный метод синтеза 5,10-дiazатетрабензопорфиринов, в т. ч. несимметричных, получить, структурно охарактеризовать и исследовать серию их металлокомплексов.

Диссертация изложена на 148 стр. и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и приложения (15 стр.) Список цитируемой литературы содержит 128 наименований. Диссертация проиллюстрирована 38 рисунками, 58 схемами химических превращений и 7 таблицами.

Во *Введении* обозначены актуальность темы диссертационной работы, её цели и задачи, научная новизна и значимость полученных результатов.

*Литературный обзор*, изложен на 24 стр. и охватывает 62 источника с 1936 по 2013 год. В нем даны общие сведения о тетрапиррольных макроциклах и проанализированы известные способы получения мезо-азазамещенных порфиринов и тетрабензопорфиринов. Анализ литературы, подтверждая актуальность поставленной задачи разработки селективного синтеза 5,10-дiazатетрабензопорфирина, позволил автору выбрать наиболее оптимальные подходы к её решению. Следует отметить, что в обзоре литературы рассматриваются лишь синтетические аспекты. Поскольку далее в диссертации представлены и обсуждаются результаты

исследования геометрического и электронного строения полученных автором мезо-азазамещенных тетрабензопорфиринов, а также их спектрально-люминесцентные свойства, на мой взгляд, в литобзоре стоило бы кратко обобщить результаты ранее опубликованных работ, в которых затрагиваются эти вопросы. Тем более, что при обсуждении собственных данных автора, такого сравнения иногда не хватает.

Раздел *Обсуждение результатов* изложен на 76 стр. и включает 2 главы. В первой - рассматривается разработанный автором диссертации селективный метод получения мезо-арилзамещенных 5,15-диазатетрабензопорфиринов и их металлокомплексов, их структурные данные, полученные методом РСА монокристаллов, результаты изучения электронных спектров поглощения и испускания, квантово-химических расчетов и электрохимических исследований. Предложенный в диссертации новый оригинальный подход к синтезу 5,15-диазатетрабензопорфиринов отличается своей селективностью, что выгодно отличает его от известных методов, исходящих из фталонитрила, и приводящих к смеси тетрабензопорфиринов с различной степенью мезо-азазамещения, часто трудноразделимой. В его основе лежит получение в качестве непосредственного предшественника  $\alpha,\alpha'$ -дикарбонилазида мезо-арилдипиррометена, который в процессе термолиза в высококипящем растворителе в присутствии следов воды (или даже в твердом состоянии) непосредственно дает соответствующие мезо-арилзамещенные 5,15-диазатетрабензопорфирины. При этом не требуется выделение промежуточно образующегося в результате перегруппировки Курциуса  $\alpha,\alpha'$ -диамино-мезо-арилдипиррометена. Продемонстрировано, что таким образом могут быть получены 5,15-диазатетрабензопорфирины, содержащие как две одинаковые мезо-арильные группы, так и разные (например, 3,5-ди-трет-бутилфенильную и 4-метоксикарбонилфенильную). На основе полученных диаза-ТБП были синтезированы их комплексы с Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II) и Pt(II). Образование полученных макроциклов было надежно доказано данными ЯМР-спектроскопии и/или масс-спектрометрии (MALDI-TOF или HR-ESI-TOF для металлокомплексов). Структуры всех 3,5-ди-трет-бутилфенилзамещенных удалось подтвердить методом рентгеновской дифракции их монокристаллов. Анализ данных РСА показал, что мезо-диазазамещение приводит к сужению координационной полости тетрабензопорфиринов, а сам макроцикл может испытывать заметную деформацию, особенно при координации Ni(II) и Pd(II).

В работе проведено детальное исследование оптических свойств полученных мезо-диаза-ТБП и его комплексов – спектров поглощения, флуоресценции (кроме комплексов и Cu(II) и Ni(II)) и фосфоресценции, а также триплет-триплетного поглощения (Pd(II), Pt(II)), и определены фотофизические параметры процессов флуоресценции и фосфоресценции. Ценность полученных данных была бы существенно выше, если было бы проведено их сравнение с соответствующими характеристиками других тетрабензопорфиринов и фталоцианинов.

Для серии модельных соединений на примере Zn(II) комплексов было выполнено квантово-химическое исследование влияния тетрабензозамещения в порфириновом макроцикле и степени мезо-азазамещения в тетрабензопорфиринах на энергию  $\pi$ -МО, ответственных за электронные переходы в видимой и ближней УФ-области и рассчитаны теоретические ЭСП. Для комплексов мезо-дифенилзамещенных ТБП и диаза-ТБП с Pd(II) и Pt(II) рассчитаны также триплетные возбужденные состояния. Для выполнения расчетов использован современный подход теории функционала плотности с использованием базиса 6-31G\*\* и гибридного функционала B3LYB. Полученные расчётные данные качественно согласуются с экспериментальными спектральными данными и показывают адекватность использования четырехорбитальной модели для их интерпретации.

Диаза-ТБП **49a** и его комплексы с Zn(II) и с Pd(II) были изучены методом ЦВА. Показано, что введение электроотрицательных атомов азота облегчает восстановление макроциклического лиганда, но в меньшей степени влияет на его окислительный потенциал. В диссертации обнаружен необычный факт расщепления первых волн окисления (в случае комплексов с Zn(II) и с Pd(II)) и восстановления (для Zn(II)), что связывается автором с возможностью процесса димеризации за счет координации атома металла одной молекулы с мезо-атомом азота другой. Этот интересное явление требует дальнейших исследований и выяснения влияния скорости сканирования, растворителя (например, координирующий пиридин). Прямая координация мезо-атома азота к металлу представляется мне маловероятной по стерическим причинам.

Вторая глава Обсуждения результатов посвящена исследованию структуры дибензодипиррометенов. В кратком введении к этой главе приводятся общие сведения о строении и спектральных свойствах этого интересного класса соединений. При этом автором обнаружено, что в отличие от мезо-арил-, для мезо-фурил- и мезо-тиенил-замещенных  $\alpha, \alpha'$ -бис(трет-бутоксикарбонил)дибензопиррометенов наблюдается необычно большой сольватохромный эффект: в водных растворах максимум полосы поглощения сдвигается гипсохромно почти на 100 нм. Поскольку дибензопиррометены имеют плоскую изоиндол-изоиндолениновую структуру, стабилизированную водородными связями, сольватохромизм, наблюдаемый в водных растворах был объяснен образованием Н-связей с молекулами воды, что приводит к нарушению планарного хромофора и переходу к неплоской пропеллерообразной структуре. Правомочность данной гипотезы была подтверждена синтезом и исследованием модельных соединений, в которых невозможно либо образование пропеллерообразной структуры (объемные мезо-арильные фрагменты вместо мезо-гетарильных), либо плоского изоиндол-изоиндоленинового фрагмента (N-метилированные производные). При этом привлекалась совокупность методов РСА,  $^1\text{H}$  ЯМР и электронной спектроскопии. В диссертации также показано, что обнаруженный для мезо-фурил(тиенил)дибензопиррометенов сольватохромный эффект может быть использован для контроля мицеллообразования в водных растворах ПАВ.

В *Экспериментальной части*, занимающей 17 страниц, кратко описаны методы подготовки исходных соединений и растворителей, оборудование, использованное для получения  $^1\text{H}$  ЯМР спектров, масс-спектров, электронных спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, а также РСА. Приведены методики квантово-химических расчетов и определения фотофизических характеристик. Здесь же подробно представлена препаративная часть работы: методики синтеза и характеристики исходных соединений, мезо-замещенных дибензопиррометенов и диазабензопорфиринов на их основе (выход, физические свойства, данные электронной спектроскопии, масс-спектрометрии). Следует отметить, что использованное автором современное оборудование и методики определяют надежность и достоверность полученных экспериментальных данных.

В заключение диссертации автором четко сформулированы *Выводы*, в полной мере отражающие новизну полученных научных результатов.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает её содержание. Основные положения диссертации опубликованы в 2 полных экспериментальных статьях в рецензируемых журналах, отвечающих требованиям ВАК (1 в *Chemical Communications*, 1 – в новом журнале *Chemistry Select* издательства Wiley) и представлялись автором диссертации на международных конференциях (3 доклада).

Дмитрием Сергеевичем Андриановым выполнено сложное, логически обоснованное, интересное и многоплановое экспериментальное исследование, в ходе проведения которого он проявил себя как сложившийся учёный, способный к самостоятельной постановке и решению сложных задач в области синтетической органической химии и изучения физико-химических характеристик органических соединений. Разработанные диссертантом эффективные подходы к синтезу мезо-арилзамещённых дибензопиррометенов и на их основе мезо-арилзамещённых 5,15-диазапорфиринов являются значительным вкладом в органическую химию гетероциклов и тетрапиррольных макроциклов, а проведенное исследование сольватохромных эффектов мезо-гетарилдибензопиррометенов – в физическую органическую химию.

Диссертация написана хорошим научным языком, хорошо иллюстрирована, а количество встречающихся опечаток, стилистических и грамматических ошибок невелико. Возникшие небольшие вопросы и замечания не влияют на высокую оценку данной диссертации и имеют характер пожеланий.

1) Автором диссертации выполнено квантовохимическое исследование электронного строения  $\text{Zn(II)}$  комплекса диазатетрабензопорфиринов и родственных соединений с использованием методов DFT и TD-DFT с целью выявить влияние степени мезо-азазамещения (а также введения мезо-арильных групп) на энергию граничных МО и ЭСП (стр. 60-68). Впервые влияние степени мезо-азазамещения в тетрабензопорфиринах на особенности их электронного строения и ЭСП было рассмотрено в 1960-х годах в работах К.Н.Соловьева на основе применения теории возмущений (Соловьев К.Н., Машенков В.А., Качура Т.Ф. Влияние

азазамещения на спектрально-люминесцентные свойства бензопорфиринов. // Опт. и спектр. 1969. - Т. 27. - С. 24-29, см. также Соловьев К.Н. Интерпретация электронных спектров порфиринов на основании соображений симметрии. // Опт. и спектр. - 1961. - Т. 10. - С. 737-744). Позднее Н. Кобаяши и Х. Конами применили метод ППП (Kobayashi N., Konami H. Molecular orbitals and electronic spectra of phthalocyanine analogues. // Phthalocyanines: Properties and Applications. - 1996. -V. 4. - P. 343-404). Данные, полученные автором диссертации на основе более современных методов DFT и TD-DFT по сути подтверждают закономерности и выводы, сделанные в этих ранних работах, которые стоило бы процитировать и обсудить.

2) Геометрические параметры макроцикла, полученные методом РСА было бы полезно представить в табличном виде и провести их сравнение как с результатами геометрической оптимизации методами квантовой химии, так и с данными РСА других мезо-азазамещенных порфиринов, а также соответствующих комплексов фталоцианина, имеющимися в литературе. При этом, поскольку определяющее влияние на упаковку молекул в кристалле оказывает наличие объемных 3,5-ди-трет-бутилфенильных групп, неудивительно наблюдающееся различие молекулярной упаковки с незамещенным фталоцианином, а вот сопоставление геометрических размеров координационного узла было бы весьма интересно.

3) В экспериментальной части следовало бы привести детали электрохимических исследований, а при обсуждении полученных данных по редокс-потенциалам полезна была бы таблица сравнения с литературными данными по соответствующим фталоцианинам и порфиринам.

4) Нарушение изоиндол-изоиндоленинового хромофора мезо-гетарил-замещенных дибензопиррометенов за счет образования межмолекулярных Н-связей в водных растворах или N-метилирования приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения, а протонирование трисизоиндолилметена к батохромному сдвигу. Нет ли здесь некоторого противоречия? Как ведут себя мезо арил- и мезо-гетарил-замещенные дибензопиррометены в кислой среде? Не предпринималась ли попытка получить мезопирролилзамещенный дибензопиррометен (по аналогии с триспирролилметеном **63**)?

5) Вряд ли можно говорить о широком использовании в литературе термина «гибриды» (см. стр. 6) для обозначения мезо-моно/ди/три-азазамещенных порфиринов и тетрабензопорфиринов (соответствующих ссылок нет, а в списке литературы термин «гибридные макроциклы» я нашел только в ссылке 62).

6) стр. 7. Обозначение на Схеме 3 верно, а в тексте над ним Adj (5,10) перепутан с Opp (5,15).

7) Не указана ссылка к схеме 23 (стр 19) – на метод Копраненкова-Лукиянца (в списке литературы такая ссылка есть)

8) стр. 64 термин «рассиметризация» представляется неудачным (кроме того – *симметрия*)

