

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Абдулаевой Инны Алиевны  
«Функционализированные имидазопорфирины и их применение в катализе»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.03 – органическая химия

Разработка методов синтеза новых порфиринов, их последующей периферической функционализации, получение и исследование их металлокомплексов является одной из важных проблем органической и физической химии макроциклических соединений, решение которой определяет практические перспективы применения этого класса соединений при создании новых функциональных материалов для катализа, нелинейной оптики, органической электроники, солнечной энергетики, медицины и др. важных областей. Каталитические системы на основе порфиринов играют ключевую роль в природных биохимических процессах. Синтез новых порфиринов с активными периферическими фрагментами, способными к связыванию с различными субстратами очень важен для создания новых супрамолекулярных систем, в т. ч. гибридных функциональных материалов для применения в катализе. Поэтому тема диссертационной работы И. А. Абдулаевой, которая посвящена синтезу и исследованию порфиринов с аннелированными имидазольными фрагментами, созданию гибридных материалов на их основе и исследованию их каталитических свойств, *очень актуальна.*

Автором диссертации разработаны методы синтеза новых мезо-тетраарил порфиринов с аннелированным имидазольным фрагментом и предложены пути их последующей функционализации. Получены новые имидазопорфиринаты различных металлов, которые были использованы для получения гибридных супрамолекулярных систем путём их прививки на поверхность мезопористых оксидов титана и циркония. Установлена высокая фотокаталитическая активность комплексов индия(III) имидазопорфиринов в селективном гомогенном окислении сульфидов до сульфоксидов молекулярным кислородом и показано, что гибридные органо-неорганические материалы на их основе проявляют высокую эффективность в качестве регенируемых гетерогенных катализаторов окисления. Все это определяет *научную новизну и практическую значимость представленного исследования.*

Диссертация И. А. Абдулаевой изложена на 210 стр. и состоит из Введения и обзора литературы (76 стр.), Экспериментальной части (55 стр.), Обсуждения результатов (66 стр.) и заключения. Список цитируемой литературы содержит 286 наименований. Диссертация проиллюстрирована 43 рисунками, 146 схемами и содержит 20 таблиц.

Во *Введении* обозначены актуальность темы диссертационной работы, её цели и задачи, а также приведены данные о представлении ее результатов на конференциях и в публикациях.

*Литературный обзор* охватывает 141 источник с 1882 по 2016 год. В нем рассматриваются известные в литературе подходы к синтезу порфиринов, содержащих различные гетероциклы (пиразин, пиридин, пиррол, имидазол и другие N- и S-гетероциклы), аннелированные к  $\beta$ -положениям пиррольных колец. Эта глава легко и с интересом читается и представляет из себя по сути готовый обзор для публикации в виде главы или обзорной статьи. Вместе с тем в рамках диссертации можно было бы несколько сократить обзор методов получения порфиринов, конденсированных с гетероциклами отличными от имидазола. На основе анализа литературы автором показано, что до сих пор методы получения имидазопорфиринов, которые могут служить удобными строительными блоками для супрамолекулярных материалов, недостаточно хорошо разработаны, поэтому задача поиска эффективных путей их получения и использования при создании гибридных органо-неорганических каталитических материалов является актуальной.

В *Экспериментальной части* (глава 2) кратко описано оборудование, использованное для спектральной характеристики полученных соединений (ЭСП, ИК, ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия), приведены данные по подготовке растворителей и исходным реактивам, использованным в синтезе. Подробно изложены методики получения новых имидазопорфиринов и их предшественников, приведены данные их спектральной характеристики. Здесь же описаны методики приготовления гибридных материалов на основе имидазопорфиринов и оксидов титана и циркония и изучения их каталитической активности в реакциях окисления. Следует отметить, что использованное автором современное оборудование и методики определяют надежность и достоверность полученных экспериментальных данных.

Глава *Обсуждение результатов* включает 4 раздела. В разделе 3.1 представлены данные по разработанной в диссертации методике синтеза 2-замещенных мезо-тетраарил-1*H*-имидазо[4,5-*b*]порфиринов. При этом автором проведена большая работа по оптимизации условий получения их предшественников – реакции нитрования мезо-тетрарилпорфиринов, восстановления  $\beta$ -нитропроизводных и превращению  $\beta$ -аминопорфиринов в 2,3-диоксохлорины путем фотоокисления кислородом воздуха. Оптимизация условий получения имидазопорфиринов по реакции Дебуса-Радзишевского путём конденсации диоксохлоринов с бензальдегидами в присутствии ацетата аммония позволила получать их с выходами 50-90%. Была показана возможность дальнейшей структурной модификации *n*-бромфенилзамещённого имидазопорфина по реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

В разделе 3.2 разработаны подходы к синтезу бисимидазопорфиринов и показано, что в молекулу *мезо*-тетраарилпорфиринов можно последовательно вводить 2-арилимидазольные фрагменты с получением бисимидазо[4,5-*b,g*]- и -[4,5-*b,l*]порфиринов (линейного и углового строения). Показано, что эти интересные соединения существуют в виде смеси NH-таутомеров.

В разделе 3.3 представлены данные по изучению комплекса Zn(II) имидазопорфирина, содержащего 4-пиридилльную группу. Методом РСА показано, что в кристаллическом состоянии это соединение образует координационный полимер, в котором наблюдается отклонение пиридилного фрагмента от аксиальной оси при координации с атомом цинка. Показано, что процессы ассоциации наблюдаются для этого порфирина и в растворе в толуоле. Интересным результатом является обнаруженное фотохимическое превращение этого порфирина при воздействии дневного света. По аналогии с литературными данными авторы предположили, что это связано с окислительными процессами и образованием секо-порфирина под воздействием синглетного кислорода, генерируемого самим порфирином.

Раздел 3.4 рассматривает вопросы, связанные с применением имидазопорфиринов в гомогенном и гетерогенном катализе. В работе были получены гетерогенные катализаторы (раздел 3.4.1) путем прививки 2-фенилимидазо-*мезо*-тетраметилпорфиринов (а также их комплексов Mn(III) и In(III)), содержащих карбоксильную или фосфорильную группы в фенильном остатке на поверхность мезопористых гидратированных оксидов циркония и титана. Для сравнения были также получены гибридные материалы на основе порфирина, содержащего фосфорильную группу непосредственно в *мезо*-положении порфиринового цикла. В разделе 3.4.2 представлены данные по фотоокислению сульфидов до сульфоксидов в условиях гомогенного и гетерогенного фотокатализа комплексами In(III). Наибольшую фотокаталитическую активность при окислении тиоанизола в гомогенных условиях показал комплекс In(III) имидазопорфирина с 4-фосфорилфенильной группой. На примере этого порфирина было изучено влияние заместителей в сульфидах на скорость их фотоокисления. Показано, что применение гибридного фотокатализатора облегчает его регенерацию без снижения активности. Хорошая каталитическая активность в реакции окисления сульфидов до сульфоксидов кислородом в присутствии изобутиральдегида была обнаружена также для гибридных материалов на основе оксида титана и порфиринов Mn(III), содержащих фосфорильную группу в имидазольном фрагменте или непосредственно в *мезо*-положении. Интересно, что прививка на гибридный материал нивелирует различие в каталитической активности порфиринов с различным расположением фосфорильной группы. Гибридный катализатор TiO<sub>2</sub>-

имидазопорфиринат Mn(III) проявил также каталитическую активность в реакции эпоксицирования алкенов кислородом в присутствии изобутиральдегида.

В конце диссертации автором сформулированы *Выводы*, отражающие основные наиболее значимые результаты диссертации и их научную новизну.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает её содержание. Основные положения диссертации опубликованы в 2 экспериментальных статьях в высокорейтинговых рецензируемых журналах, отвечающих требованиям ВАК, и представлялись диссертантом на всероссийских и международных конференциях и школах молодых учёных (9 докладов).

*Инной Алиевной Абдулаевой* выполнено сложное, объёмное и интересное экспериментальное исследование, в ходе проведения которого она проявила себя как исследователь, способный к самостоятельному решению сложных задач в области органического синтеза макроциклических соединений порфиринового типа, получения гибридных материалов на их основе и изучения их каталитических свойств в реакциях окисления органических субстратов. Строение всех новых соединений надёжно доказано с использованием спектроскопических методов исследования (ЭСП, ИК, ЯМР). Разработанные методики синтеза имидазопорфиринов и их функционализации вносят существенный вклад в органическую химию тетрапиррольных макроциклов, а результаты исследования каталитической активности их комплексов в реакциях (фото)окисления органических соединений важны для физической химии.

Диссертация хорошо изложена и иллюстрирована, а количество встречающихся опечаток, стилистических и грамматических ошибок невелико. Большинство вопросов и замечаний, возникших при оценке данной диссертации, имеют характер пожеланий и рекомендаций и в целом не влияют на мою общую высокую оценку данного экспериментального исследования.

- 1) Как доказано присутствие координированного хлорид аниона в комплексах Mn(III) (Mn-9b, Mn-29) и In(III) (In-10b, In-29)?
- 2) Как можно объяснить выщелачивание порфирина из гибридного материала MnImP-TiO<sub>2</sub>-1 при pH=12? Является ли ЭСП раствора, представленного на рис.35, идентичным со спектром того же порфирина в нейтральном органическом растворителе?
- 3) На стр. 147-148 по аналогии с литературными данными авторы предположили, что изменение ЭСП, наблюдаемое для раствора Zn-11b при выдерживании на свету (Рис. 25), связано с окислительными процессами и образованием секо-порфирина под воздействием синглетного кислорода, генерируемого самим порфирином (Схема 132). Предпринимались ли попытки доказать это, хотя бы методом масс-спектрометрии продукта реакции?

- 4) В диссертации используется термин «карбоксильная» кислота (например, Ni-7b, стр. 129, Mn-9b, стр. 164). Это неверно, в соединении имеется карбоксильная группа, но сами кислоты называются карбоновыми. Вероятно, это вольная транслитерация-перевод английского термина «Carboxylic acid».
- 5) Редкие опечатки, например, стр. 143 координирдинация, стр. 144 ...эксперименц.

### Заключение

Все вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Абдулаевой Инны Алиевны «Функционализированные имидазопорфирины и их применение в катализе» представляет собой завершённое экспериментальное исследование, в котором решена задача получения, изучения строения и физико-химических свойств новых мезо-арилзамещенных порфиринов с аннелированным имидазольным фрагментом как перспективных функциональных материалов для применения в качестве катализаторов. По актуальности, объёму выполненных экспериментальных исследований и полученных результатов, достоверности сделанных выводов и практической значимости оно соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года. Автор диссертационной работы – Абдулаева Инна Алиевна – заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 - физическая химия и 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв составлен:

профессором кафедры органической химии  
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»  
Стужиным Павлом Анатольевичем  
(профессор, доктор химических наук  
по специальностям 02.00.03 – органическая химия  
и 02.00.04 – физическая химия)



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический  
университет»

Адрес: Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т,7  
Тел.: +7(4932) 477765, E-mail: [stuzhin@isuct.ru](mailto:stuzhin@isuct.ru)

29 октября 2017 года

Подпись П. А. Стужина заверяю:  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

