

ОТЗЫВ

На автореферат

СТАРИКОВА АНДРЕЯ СЕРГЕЕВИЧА

ПРОИЗВОДНЫЕ 3-АРИЛ-(3.2.2)ЦИКЛАЗИН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.3 –Органическая химия

Порфирины продолжают оставаться объектом пристального изучения химиков исследователей как с точки зрения синтеза, так и в качестве веществ с интереснейшими спектральными, биологическими и другими свойствами. Особый интерес могут представлять соединений с расширенной π -системой электронов, у которых область поглощения электромагнитного излучения приближается к красной границе видимого спектра или даже заходит за эту границу. Одной из групп таких структур являются тетраазапорфириновые системы, сопряженные с ароматическими кольцами – фталоцианины и их аналоги.

Несмотря на значительный прогресс в области получения и исследования этих веществ, можно отметить, что различные фталоцианиноподобные структуры, в которых бензольные кольца заменены на гетероциалические фрагменты, во многом, остаются мало изученными. Для синтеза этих соединений необходимы соответствующие 1,2-динитрилы на основе гетероциклических коров.

Представленная работа, в первой своей части, как раз и направлена на решение данной задачи – получения на основе простых исходных соединений, таких, как ацетофеноны и 2-метилпиридин, (3.2.2)циклазин-1,2-дикарбонитрилов. Автором предложена и реализована удобная схема, позволяющая синтезировать соответствующие нитрилы с высокими препаративными выходами. Попутно исследованы протекающие побочные реакции, среди которых особенно хочется отметить факт хлорирования индолизиновых структур под действием хлористого тионила и окислительную сшивку циклазиновых систем.

На основе полученных нитрилов автору удалось синтезировать субпорфиринозные и порфиринозные структуры. Синтез удачно подкреплён спектральными (ЯМР, ЭСП) исследованиями и квантово-химическими расчетами. Интерес представляют также электрохимические эксперименты.

В заключительной части работы приведены данные по исследованию цитотоксичности полученных макроциклов, позволяющие надеяться на определенные успехи в применении данных соединений как агенов фотодинамической терапии.

Судя по автореферату, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Однако, как часто бывает в таких случаях, при ознакомлении с рефератом, возникает ряд вопросов и замечаний.

1. При первом прочтении поразил личный вклад автора, который «состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации». Не самое удачное выражение для представления вклада диссертанта в собственную диссертацию.
2. Автор проводит аналогии между полученными им соединениями и структурами, основанными на нафталонитрилах. На мой взгляд, правильнее было бы проводить аналогии с динитрилами азуленового ряда. Возможно, что автор не стал рассматривать такие структуры вследствие того, что их исследование пришлось на 70-80-е годы XX века, и к настоящему времени этой работы могут считаться устаревшими.
3. Конечно, хлорирование органических соединений под действием хлористого тионила встречается в литературе, однако, на мой взгляд, эта реакция заслуживает более пристального внимания, чем ей уделяет автор. Ведь хлорирование должно протекать как электрофильное замещение в электроноизбыточной системе индолизина, но электрофильный хлор при использовании хлористого тионила отсутствует.
4. В некоторых случаях хотелось бы иметь возможность наглядного сравнения изменения окраски полученных соединений. Так, на стр. 12 описаны спектральные изменения при синтезе субпорфиразинов на основе (3.2.2)циклазин-1,2-дикарбонитрилов. Здесь бы было удобно сравнить спектры поглощения на отдельном рисунке.
5. Не совсем понятно, за счет чего происходит ионизация соединения 14f(Cl) при регистрации спектров MALDI. Обычным путем образования ионов в таких случаях является выброс экстралиганда от центрального атома. Здесь же, судя по спектру и приведенной массе, в соединении сохраняется атом хлора. Это снова приводит к мысли о возможном электрофильном хлорировании.

Следует оговориться, что приведенные замечания носят, во многом, субъективный и пожелательный характер и ни в коей мере не должны влиять на общую оценку работы, являющейся значительным вкладом в химию порфиразиновых структур.

Если судить по автореферату, его автор, А. С. Стариков, вполне заслуживает искомой степени кандидата химических наук.

Иванов Алексей Владимирович

Кандидат химических наук

Доцент кафедры Органической химии Химического факультета МГУ им. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Тел: +79175497715

e-mail: phthaliv@gmail.com



/Иванов А.В./

7.10.2025