

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации  
Старикова Андрея Сергеевича

«Производные 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот: синтез, физико-химические свойства и потенциальные области применения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Старикова Андрея Сергеевича направлена на получение и исследование новых химически стабильных и эффективных флуорофоров, что является одним из **актуальных** и перспективных направлений современной органической химии. Данная работа является логичным продолжением исследований, успешно осуществляемых в лаборатории фталоцианинов и их аналогов ИФАВ РАН, и относится к области химии макрогетероциклических соединений. **Целью** диссертационной работы является разработка **новых** эффективных подходов к синтезу, получение и исследование производных (3.2.2)циклазинов, способных к формированию  $\pi$ -расширенных, в том числе, макроциклических систем со спектрально-флуоресцентными свойствами в видимой и ближней ИК-области. Хотя известно, что некоторые из систем на основе циклазиновых гетероциклов уже нашли свое применение в качестве сине-зеленых органических флуоресцентных материалов, информация о подобных системах до сих пор крайне ограничена, в связи с чем работа Андрея Сергеевича связана с получением **новых** соединений и характеристикой последних. Так, впервые показана и изучена реакционная способность производных 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот в реакциях электрофильного замещения (хлорирование, ацилирование) и окислительного арильного сочетания с региоселективностью по 4-му положению. Получены первые ковалентно связанные димер и тример на основе циклазинов, притом обладающие  $\pi$ -сопряжением между субъединицами.

В общем, для достижения поставленной цели автор решает ряд задач, включающий разработку методов синтеза ряда 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот и их производных, получение и идентификацию синтезированных веществ, а также изучение их электрохимических, фотофизических свойств, цитотоксичности и клеточной локализации.

Исследование редокс свойств показало, что полученные мономерные (3.2.2)циклазины являются полупроводниками  $n$  типа, а димерный и тримерный продукты – также и  $p$ -типа, а исследования фотофизических свойств, цитотоксичности и локализации в клетках HeLa мономерных и олигомерных (3.2.2)циклазинов показали перспективы их **практического** использования в качестве биосовместимых флуорофоров и флуорогенов для молекулярной визуализации в живых системах.

Работа выполнена на высоком научном уровне с применением современных методов исследования, таких как ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия и РСА, что позволило уточнить указанные в автореферате направления реакций и установить структуры полученных соединений.

Обращает на себя внимание представленный в работе большой объем данных по физико-химическим свойствам синтезированных соединений и их действию на биологические системы.

Результаты, изложенные в автореферате, позволяют сделать вывод, что цели диссертационной работы достигнуты, а задачи, поставленные перед соискателем, успешно решены. Научная новизна проведенного А.С. Стариковым диссертационного исследования и полученных в ходе его выполнения результатов, прежде всего, заключается в разработке эффективных методов синтеза широкого ряда производных 3-арил-(3.2.2)циклазин-1,2-дикарбоновых кислот. В работе также предложены различные методы синтеза макроциклов



три- и тетрапиррольного типа, а также линейных олигомеров, содержащих (3.2.2)циклазиновые фрагменты.

Тем не менее, по содержанию автореферата имеется ряд вопросов и замечаний:

- На стр. 7 рассматривается «Попытка получения динитрила на основе **6a** через образование промежуточного ангидрида **8** и далее имида (Схема 2) по аналогии с синтезом фталимида». Как Вы считаете, почему данная попытка не дала результата?

- В изложении материала на стр. 6 допущено много стилистических неточностей, что, по-видимому, связано с необходимостью конспективного изложения большого количества информации на одной странице.

- На стр. 7 автор отмечает «Однако, оказалось, что использование хлористого тионила на стадии получения промежуточных хлорангидридов при соблюдении условий синтеза, описанных в работах, приводит к 4-хлорзамещенным продуктам **7a,b** (Схема 1, Рис. 3)» - Какие продукты имеются ввиду и где они на Схеме 1 и Рис. 3?

- На стр. 13 автор пишет «С целью исключения хлорирования макроциклов, был опробован альтернативный метод, в котором вместо  $\text{BCl}_3$  используется  $\text{VBrg}_3$ . Таким образом, удалось получить серию суб(3.2.2)циклазиноцианинов **14c-g** (Схема 12), содержащих аксиальный атом брома.» и далее «Продукты **14c-g** оказались подвержены агрегации, что затруднило их выделение и очистку. В масс-спектрах комплексов наблюдается высокая склонность к фрагментации молекулярных ионов в отличие от спектра **14f(Cl)**, что, по всей видимости, обусловлено относительно низким потенциалом ионизации связи В-Вг.» - С чем связана такая стратегия проведения эксперимента? С какой целью предпринята попытка получить бром-содержащее соединение? Что конкретно имеется ввиду под фрагментацией молекулярных ионов?

Приведенные выше вопросы и замечания не снижают общего хорошего впечатления о представленной диссертационной работе. Автореферат и опубликованные статьи, тезисы докладов позволяют сделать заключение о достаточно полном отражении результатов исследований в ведущих научных изданиях по теме работы.

По актуальности, новизне результатов, уровню выполнения, объему, научной и практической значимости результатов диссертационная работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, в действующей редакции), а ее автор Стариков Андрей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Кононова Светлана Викторовна,  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник,  
руководитель лаборатории № 3 «Полимерных и гибридных материалов для мембранных процессов» Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Института высокомолекулярных соединений (НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС),  
199004, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой проспект, д. 31, Россия  
Тел: (812) 323-7407,  
E-mail: imc@pnpi.nrcki.ru

30.09.2025

*Кон*

/Кононова С. В./

