

ОТЗЫВ

официального оппонента Аверина Алексея Дмитриевича на диссертационную работу Косова Антона Дмитриевича «Бензо- и гетероаннелированные порфиразинаты редкоземельных металлов: направленный синтез, физико-химические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Развитие химии порфиразинов и комплексных соединений на их основе является весьма важным направлением современной химии в связи с уникальными физико-химическими свойствами данных соединений. Порфиразины и их комплексы с расширенной π -системой обладают ценными оптическими характеристиками за счет интенсивного поглощения в видимой области спектра и в ближнем ИК-диапазоне, устойчивой флуоресценцией, что связано с особенностями их электронного строения. По тем же причинам данные соединения характеризуются улучшенными полупроводниковыми характеристиками, такими как увеличенная удельная электропроводность и небольшая энергия активации. В связи с этим указанные соединения вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности их применения в органических полупроводниковых материалах, обладающих резистивным фотооткликом. Актуальность диссертационного исследования Косова А.Д. определяется важностью развития таких направлений в химии порфиразинов, как создание гомолептических биснафталоцианиновых комплексов и гетеролептических нафталоцианинатов-фталоцианинатов редкоземельных элементов, в которых возможно варьирование электронной природы заместителей в ароматических кольцах с целью тонкой подстройки электронных и оптических свойств получаемых комплексных соединений. Кроме того, автором предпринят синтез и исследование новых тетрапиразинопорфиразинов и их комплексов, отличающихся свойствами полупроводников n -типа и обладающих нелинейно оптическими свойствами. Таким образом, *Цель работы*, охарактеризованная автором как «разработка селективных и эффективных методов синтеза функционально-замещенных по периферии макроколец нафталоцианинато-фталоцианинатов и тетрапиразинопорфиразинатов редкоземельных элементов, изучение влияния природы функциональных групп и центральных ионов-комплексобразователей на их оптические и электрофизические характеристики», представляется вполне актуальной.

Представленное к защите диссертационное исследование имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, включающего 162 наименования. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 18 таблиц, 41 схему и 38 рисунков.

Обзор литературы охватывает значительный по объему и разнообразный по тематике материал. В его первой части обсуждаются известные синтетические подходы к

образованию бензо- и гетероаннелированных монопорфиразинов РЗЭ, при этом материал структурирован фактически по основным стадиям синтеза. Вначале изложены методы получения 2,3-дицианопиразинов, особое внимание в синтезе в синтезе замещенных *o*-фталоцитрилов и их аналогов уделено реакциям кросс-сочетания. Следует подчеркнуть данное достоинство диссертационной работы – готовность использовать современные синтетические каталитические методы для получения исходных соединений, содержащих определенные заместители в ароматическом кольце. Наиболее подробно в обзоре литературы рассмотрено применение реакции Сузуки, а также Соногашира, Кумада и Стилле. Достоинством обзора литературы можно считать приведение автором ключевых механизмов реакций, в том числе каталитических циклов, а также указание выходов на всех схемах, что позволяет читателю оценить эффективность предложенных авторами синтетических подходов.

Ключевым разделом литобзора можно считать систематизацию известных методов получения комплексов порфиразинов с РЗЭ – монофталоцианинатов, монопиразинопорфиразинов, сэндвичевых нафталоцианинатов-фталоцианинатов. Эта информация чрезвычайно важна для закономерного выбора методов получения новых комплексов в ходе выполнения автором собственного исследования, поскольку свойства РЗЭ и исходных лигандов в очень сильной степени определяют применимость тех или иных подходов. На основании приведенных литературных данных автор делает вывод о наиболее подходящем для его собственной работы методе получения фталоцианинато-нафталоцианинатовых гомолептических комплексов.

Вторая часть обзора литературы связана с такими важными физико-химическими свойствами порфиразинов и их комплексов с РЗЭ, как электронные спектры поглощения свободных лигандов, их металлокомплексов, в том числе, сэндвичевого строения, полупроводниковых свойств данных комплексных соединений. В этих разделах Косов А.Д. демонстрирует умение разбираться и систематизировать данные в других областях, отличных от органического синтеза и комплексообразования, находить зависимость ценных физико-химических характеристик от структуры комплексных соединений и их электронного строения. Завершает обзор информация по практическому использованию рассмотренных выше свойств на примерах фотоэлементов, созданных на базе порфиразиновых комплексов и их аналогов. Таким образом, в литобзоре удачно сочетаются как данные по синтезу порфиразинов и их комплексов, так и по их полезным свойствам с выходом на образцы, обладающие высоким потенциалом практического применения. Всего в обзоре литературы рассмотрено и обсуждено более 100 источников.

Обсуждение результатов – центральная часть диссертационного исследования, описывающая собственные достижения Косова А.Д. В первом параграфе освещен синтез исходных соединения для создания гетеролептических комплексов лантанидов, содержащих нафталоцианиновый и фталоцианиновый фрагменты. К числу удач автора следует отнести успешное применение реакции Сузуки для введения фенильных заместителей во фтало- и нафталодинитрилы, образование дифеноксипроизводного

нафталодинитрила с весьма хорошим выходом по некаталитическому пути. Автору удалось получить с хорошими выходами и свободные нафталоцианины, и фталоцианинаты ряда РЗЭ, что подготовило серию исходных соединений для синтеза целевых гетеролептических комплексов. Удачным оказалось получение *in situ* нафталоцианинатов лития, что дало возможность выделить представительный ряд целевых гетеролептических комплексов с выходами порядка 60%. Важным является выделение и идентификация побочных гомолептических комплексов РЗЭ, а также прояснение роли избытка цетилового спирта на стадии получения сэндвичевых комплексов в увеличении доли продуктов "scrambling'a". Интересен результат по анализу структуры одного из гомолептических бисфталоцианинатов лютеция – побочного продукта, в котором обнаружены необычные взаимодействия Т типа (edge-to-face).

Второй параграф Обсуждения результатов посвящен получению пиразинопорфиразинов РЗЭ. Для этого автором улучшен метод синтеза 5,6-диметилпиразиндинитрила, на основании данного соединения синтезированы магниевый и цинковый комплексы, исследованы спектральные данные полученных соединений и на основании сопоставления спектров ЭСП, флуоресценции и возбуждения флуоресценции доказана сильная агрегация этих комплексных соединений. В связи с этим Косов А.Д. предложил сосредоточиться на синтезе фенил, *para*-метоксифенил и *para*-трет-бутилфенилпроизводных. Для этого был осуществлен синтез соответствующих исходных тетразамещенных пиразинов, из которых были получены и целевые пиразинопорфиразинаты РЗЭ. Автором предложено два метода получения целевых комплексов – непосредственно темплатный синтез из производных пиразина и через дилитиевые производные, с последующим деметаллированием полифосфорной кислотой и образованием комплекса с солью РЗЭ. Отмечено, что оба подхода дают сходные результаты. Успешным оказалось предложение по использованию микроволнового облучения для осуществления макроциклизации.

Осуществив синтез интересных объектов, Косов А.Д. исследовал их спектральные характеристики. Весьма интересным является сопоставление данных спектроскопии ЯМР ¹Н и сравнение химических сдвигов ароматических протонов в зависимости от заместителей во фталоцианиновых и нафталоцианиновых фрагментах, природы иона РЗЭ. В целом наблюдаются известные закономерности по смещению химических сдвигов лигандов в слабое поле в случае эрбия, а в сильное поле – в случае комплексов диспрозия. Данные, полученные о масс-спектрах МАЛДИ синтезированных комплексов, демонстрируют, что эти комплексные соединения устойчивы в условиях ионизации, могут образовывать аддукты с матрицей и, более того, при облучении образцов легче может происходить отщепление фенильного или феноксильного радикала, чем разрушение координационных связей. Наиболее важным и содержательным является раздел, посвященный исследованию электронных спектров поглощения синтезированных комплексных соединений, поскольку они могут пролить свет на особенности электронного строения, а также представляют значительный интерес для практического

применения. Анализ Q-полос поглощения и ее колебательных спутников дал возможность автору оценить влияние заместителей на положение данной полосы, установить преобладающие типы агрегации комплексов (*H*-тип (*face-to-face*) и *J*-типа (*edge-to-edge*). Им также детально изучены полосы поглощения при 990-1020 нм (*red valence (RV)*) и 1300-1500 нм (*intervalence (IV)*), отвечающие электронным переходам с участием ОЗМО. Установлена корреляция между положениями максимума поглощения в данной области, природой катиона РЗЭ и типом заместителя в ароматических кольцах лигандов.

Завершают главу *Обсуждение результатов* два ценных параграфа, посвященные исследованиям электрохимических и электрофизических свойств ряда полученных комплексов. Проведены сравнения данных ЦВА с имеющимися в литературе, показано, что природа периферических заместителей оказывает сильное влияние на положение потенциалов окисления-восстановления. Проведено изучение электрофизических свойств тонких плёнок (толщина – 50нм) на основе гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лютеция. Сделан вывод о том, что целевые гетеролептические комплексы относятся к полупроводникам, обладающим малой энергией активации. Согласно с данными о спектрах поглощения в ближней ИК области, наибольшее значение проводимости проявляет фенилзамещенный нафталоцианинато-фталоцианинат лютеция **14g**. Кроме того, на основании измерений вольтамперных характеристик и температурной зависимости ИК-спектров комплекса эрбия **22e** получена информация о параметрах энергетического спектра для тонкой пленки этого комплекса.

В *Экспериментальной части* приведено описание методов синтеза ряда исходных соединений, свободных фталоцианинов и комплексов с РЗЭ, приведены данные спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии МАЛДИ, спектроскопии УФ и ИК, элементного анализа синтезированных соединений, дано описание оборудования, с помощью которого получены спектральные данные, проведены электрохимические и электрофизические эксперименты. Указанная информация подтверждает правильную идентификацию полученных соединений, однозначно свидетельствует в пользу сделанных в работе выводов и заключений о химических превращениях и строении синтезированных соединений. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Выводы в достаточной мере отражают основные достижения диссертационного исследования.

Список литературы содержит 162 наименования и оформлен в целом по правилам.

В целом, предлагаемые в работе Косова А.Д. подходы к получению различных новых порфиразинов и их комплексов являются оригинальными, эффективными и носят общий характер, что показано автором на достаточном числе синтетических примеров. Исследование их спектральных, электрохимических и электрофизических характеристик показало большую практическую значимость полученных соединений, представляющих интерес для получения новых полупроводниковых устройств. Результаты работы опубликованы в 5 научных статьях в журналах из списка ВАК и/или WOS, 17 тезисах докладов на конференциях и 1 статье в сборнике. В результате анализа текста

диссертации, автореферата и публикаций Косова А.Д. можно заявить, что цель работы достигнута, работа отвечает требованиям научной новизны и практической значимости, автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Работа не вызывает принципиальных возражений ни в одной из своих частей, не содержит серьезных недостатков, однако у рецензента возникли следующие замечания и вопросы:

- 1) В Обсуждении результатов приводится весьма интересная и необычная реакция образования дифеноксипроизводного 3' взаимодействием с фенолом при 130°C. Имеются ли данные в литературе о схожих реакциях?
- 2) Есть уточняющие вопросы по поводу некоторых соединений. Так, непонятно, как в работе был получен дифеноксидинитрил **11**, в экспериментальной части не приведены синтезы комплексов **10f-h**.
- 3) Уточнения требуют и такие синтетические моменты: а) почему серная кислота разрушает феноксипроизводные фталоцианина и не вредит феноксипроизводным нафталоцианина; б) каков механизм действия цетилового спирта и, соответственно как объяснить вред его избытка.
- 4) В Табл. 1 Обсуждения результатов для соединений **22e,f** приведены весьма сильно отличающиеся для масс-спектров высокого разрешения данные. Кроме того, в экспериментальной части почему-то не приводятся данные масс-спектров высокого разрешения для соединений **22a-d**.
- 5) Вызывает вопрос данное автором объяснение, почему в случае фенокси-заместителей протоны нафталоцианина сдвинуты в сильное поле по сравнению с фенильными заместителями. Казалось бы, с точки зрения обычных представлений об электронных свойствах заместителей, это должно быть связано с донорным характером фенокси групп по сравнению с фенильными. По той же причине можно было бы объяснить и смещение в слабое поле протонов фенилзамещенного фталоцианина в **14g** по сравнению с незамещенным фталоцианином **14e**. С другой стороны эффект π - π взаимодействия может объяснить, почему β -протон нафталоцианина смещается заметно в сильное поле при переходе от **14e** к **14g** (от 8.72 до 8.54 м.д.)
- 6) В ряде случаев в экспериментальной части не приводятся данные ЯМР: например, для свободных фталоцианинов **5**, **5'**, фталоцианинатов РЗЭ **10a-e**, некоторых других соединений. Так же выборочно приведены данные элементного анализа. Это требует пояснения.
- 7) На стр. 118 приведен заголовок: «4.8.1. Синтез $Zn(\text{хинолин})_2Cl_2$ » Данное название представляется неудачным, следовало бы дать более систематическое название комплекса.

Приведенные выше замечания не влияют на общую высокую оценку диссертации Косова А.Д., представляющей собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития синтетических подходов к практически значимым порфиразилам и

комплексам данных соединений с РЗЭ. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» в областях исследований: 1. Выделение и очистка новых соединений; 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Диссертационная работа Косова А.Д. полностью отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Таким образом, соискатель Косов Антон Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия,
ведущий научный сотрудник
кафедры органической химии
Химического факультета МГУ

Аверин Алексей Дмитриевич

И.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Чл.-корр. РАН, профессор

Калмыков Степан Николаевич

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон:

Адрес электронной почты:

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

06 ноября 2019 г.