

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе
Косова Антона Дмитриевича на тему
«БЕНЗО- И ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРАЗИНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ:
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.03-органическая химия.

Фталоцианинаты лантаноидов активно изучаются с конца прошлого века как за рубежом (Х. Хомбург, Ж. Жанг и др.), так и в России (П.Н. Москалев, Ю.Г. Горбунова, Л.Г. Томилова). Интерес к их исследованию связан с проявляемыми ими своеобразными физико-химическими свойствами, позволяющими рассматривать эти соединения в качестве перспективных оптических и магнитных материалов. Лантаниды могут образовывать с лигандами фталоцианинового типа как обычные комплексы состава 1:1, так и т.н. сэндвичевые двух и трёхпалубные комплексы (1:2 и 2:3). Их свойства сильно зависят от лантанида и, кроме того, могут модулироваться замещением в макроциклическом лиганде. Введение заместителей в макроцикл может менять оптические и редокс свойства комплексов лантанидов, а также их способность к проявлению специфических межмолекулярных взаимодействий, что важно при разработке новых материалов различного применения на их основе. Хорошо известно, что расширение сопряжённой π -системы фталоцианинового хромофора за счет бензоаннелирования приводит к сужению щели между ВЗМО и НВМО, а азамещение в бензольных кольцах к ее увеличению. В литературе имеются публикации о гетеролептических комплексах РЗЭ, в т.ч. с фталоцианиновой и нафталоцианиновой палубами, а также отдельные публикации об тетрапиразинопорфиразиновых комплексах РЗЭ состава 1:1 и 1:2. В известных нейтральных гетеролептических комплексах один из макроциклических лигандов формально окислен, но не наблюдается локализация неспаренного электрона на одной из палуб. Можно предположить, что сочетание макроциклов с сильно различающимися потенциалами восстановления, например, донорного нафталоцианинового и фталоцианинового с акцепторными заместителями (галоген или азамещение в бензольных кольцах) может привести к локализованным системам с переключаемыми магнитными и оптическими свойствами. Представленная к защите диссертация, целью которой является разработка селективных и эффективных методов синтеза новых гетеролептических комплексов редкоземельных элементов на основе фенил- и феноксизамещенных фталоцианинатов, их бензогомологов (нафталоцианинатов) и октаазааналогов (тетрапиразинопорфиразинатов), а также изучение влияния вводимых структурных изменений на оптические и электрофизические свойства *по своей актуальности* соответствует мировому тренду работ, проводимых в этой области, а полученные результаты обладают достаточной степенью *научной новизны и практической значимости*.

Диссертационная работа А.Д. Косова представлена на 140 страницах и традиционно состоит из 6 разделов - Введения, Обзора литературы, Обсуждения результатов, Экспериментальной части, Выводов и Списка литературы (162 источника). В разделах Обзор литературы и Обсуждение результатов имеются 18 таблиц (13+5), они проиллюстрированы 37 рисунками (19+18) и 41 Схемой (32+9).

Во введении (5 стр.) сформулирована актуальность темы диссертации, поставлены цели и задачи, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов и личный вклад автора.

Вторая глава диссертации (57 стр.) представляет собой *Обзор литературы*, который охватывает 123 работы, опубликованные с 1967 по 2019 гг. В нём проанализированы известные методы синтеза предшественников фталоцианиновых макроциклов – замещенных фталонитрилов, нафталонитрилов и пиразин-2,3-дикарбонитрилов. При этом особое внимание уделено методам модификации галогензамещённых с использованием реакций кросс-сочетания. Также рассмотрены подходы к синтезу фталоцианинатов и тетрапирaziнопорфиразинатов РЗЭ, методам получения гетеролептических комплексов с фталоцианиновым и нафталоцианиновым фрагментами. Обсуждаются особенности электронных спектров поглощения бензогомологов и азааналогов фталоцианина, а также фталоцианиновых комплексов РЗЭ сэндвичевого строения. Представлены некоторые работы по исследованию полупроводниковых свойств порфиразинов и прототипов фотоэлементов на их основе. Проведённый анализ литературы позволяет оценить новизну и актуальность поставленной в диссертации цели исследования и помог автору выбрать наиболее перспективные пути решения синтетических задач.

В третьей главе диссертации (36 стр.) обсуждаются полученные в диссертационной работе результаты. Динитрильные предшественники, использованные в синтезе фенил и феноксизамещённых фталоцианинатов РЗЭ и их бензогомологов были получены по ранее опубликованной методике, разработанной в группе Т. Дубининой. Автору удалось повысить выходы 5,6-арилированных пиразин-2,3-дикарбонитрилов путем проведения конденсации диаминамалеодинитрила и соответствующего замещённого бензила синтеза в этаноле с добавкой 4% уксусной кислоты. Синтетическая новизна работы заключается прежде всего в получении новых гетеролептических фталоцианин-нафталоцианиновых комплексов РЗЭ сэндвичевого строения. Фталоцианинаты лантанидов, синтезированные путем комплексообразования безметалльных фталоцианинов с ацетатами или ацетилацетонатами, либо темплатным синтезом из динитрила (феноксизамещённые) вводились в реакцию с безметалльными нафталоцианинами в трихлорбензоле в присутствии добавок метилата лития и децилового спирта. Это позволило получить целевые фталоцианинат-нафталоцианинаты РЗЭ с фенил, фенокси или хлорзамещёнными макроциклами с хорошими выходами 55-82%. О значимости этих результатов свидетельствует их публикация в престижных журналах Q1 (Dalton Transaction – 2 статьи).

Арилзамещенные тетрапиразинопорфиразинаты РЗЭ были получены путем темплатной циклотетрамеризации 5,6-дифенил-2,3-пиразиндикарбонитрила с ацетатами РЗЭ в восстанавливающей среде гидрохинона как растворителя. Это, а также применение микроволновой активации позволило получить комплексы Y, Eu, Gd, Dy, Er, Lu с выходом до 50-71%. Полученные данные опубликованы в журнале Q1/Q2 (New J. Chem.) Следует отметить, что комплексы октафенилтетрапиразинопорфиразинов с Tm, Lu, Yb, Er получались ранее из динитрила и соответствующего ацетата или ацетилацетоната в бензонитриле в присутствии мочевины и метилата натрия также с хорошими выходами 70-87 % (Лебедева Т.А. Russ. J. Gen. Chem. 77 (2007) 1944; Изв. ВУЗ Химия хим. технол. 53 (2010) 37). Эти данные приводятся в литобзоре, но при обсуждении акцент сделан лишь на более низкие выходы (10-30%) при темплатном синтезе незамещенных и трет-бутилзамещенных тетрапиразинопорфиразинатов. Идентификация новых соединений проведена с использованием методов MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК и ^1H ЯМР спектроскопии. Для ряда соединений приводятся данные ^{13}C ЯМР спектров. Все макроциклические комплексы охарактеризованы ЭСП и в разделе 3.4 проводится обсуждение влияния строения и природы РЗЭ на особенности ЭСП двухпалубных гетеролептических комплексов. В разделе 3.5 «Изучение электрохимических свойств целевых соединений» приводятся данные электрохимического исследования единственного комплекса тетрапиразинопорфиразина с эрбием **22e**, проведенного в Антверпенском университете С.А. Трашиным. В разделе 3.6 представлены данные исследования электрофизических свойств отдельных целевых соединений. Для гетеролептических комплексов лютеция проведено исследование полупроводниковых свойств тонких пленок, полученных методом «накапывания». Показано, что гетеролептические комплексы являются полупроводниками с небольшой энергией активации. Для эрбиевого комплекса тетрапиразинопорфиразина **22e** определена энергия уровня Ферми в тонких пленках и в матрице из ПММК. К сожалению, материалы этих двух последних разделов плохо вписываются в данную работу. Создается впечатление, что раздел 3.6 является не оригинальным русским текстом, а обратным переводом на русский с английского варианта статей авторов в Dalton. Trans. и New J. Chem. Такое фрагментарное исследование электро-химических и физических свойств представляется лишь попыткой украсить эту чисто синтетическую работу. Данные по электрохимии единственного комплекса тетрапиразинопорфиразина мало что дают. На мой взгляд, гораздо интереснее и полезнее было бы провести исследование электрохимических свойств гетеролептических комплексов с нафталоцианиновым и фталоцианиновым фрагментами, например, комплексов лютеция далее рассмотренных в разделе 3.6.

Экспериментальная часть диссертации (Глава 4) изложена на 18 стр. В ней даны сведения об исходных соединениях, методах и аппаратуре, использованной для спектральной характеристики новых соединений, исследования их электрохимических и

электрофизических свойств. Приведены подробные методики синтеза динитрильных предшественников макроциклов, комплексов РЗЭ с фталоцианинами, нафталоцианинами и тетрапиразинопорфиразинами. Для новых соединений приведены параметры ^1H ЯМР спектров, масс-спектров, ИК спектров и количественные данные ЭСП. Эта часть диссертации наглядно демонстрирует значительный объём выполненной экспериментальной синтетической работы – синтезировано около 40 макроциклических комплексов РЗЭ, большинство из которых являются новыми ранее не охарактеризованными соединениями. Экспериментальная часть подтверждает **достоверность представленных данных**. Раздел 5 выводы состоит из 5 пунктов. На мой взгляд, следовало расширить пункт 1 в котором и есть вся новизна и существо проведенного синтетического исследования. Пункт 2 выводов спорен (см. далее), а остальные имеют меньшее значение.

В целом диссертация по объёму выполненной синтетической работы, достоверности представленных результатов, степени их обнародования в рецензируемых научных журналах и на конференциях отвечает общепринятым требованиям к научно-квалификационным работам на учёную степень кандидата наук. Публикации в рецензируемых научных журналах (5 статей), в полном объёме раскрывают содержание диссертационной работы. Из этих пяти статей четыре опубликованы в высокорейтинговых журналах Q1/Q2. У меня создалось впечатление, что экспериментальные результаты в этих статьях представлены более подробно, а их обсуждение проведено более последовательно и ясно, чем в самой диссертации. Следует отметить, что материалы одной из статей (*Dyes and Pigments*, **2017**, 144, 41-47) по этилсульфанилфенилзамещённым фталоцианинатам и нафталоцианинатам цинка в самой диссертации не обсуждаются и не представлены.

Автореферат диссертации в целом отражает её содержание.

При прочтении диссертации возникли некоторые вопросы и замечания, которые не затрагивают существа полученных результатов и сделанных выводов:

- 1) Как следует из введения в центре рассмотрения диссертации – гетеролептические комплексы РЗЭ и на самом деле в ней получена серия новых сэндвичевых комплексов РЗЭ, содержащих фенил и феноксизамещённые фталоцианиновые и нафталоцианиновые фрагменты. Идея варьировать фрагменты с различающимся электронным сродством очень интересна. В диссертации также описаны комплексы РЗЭ с тетрапиразинопорфиразином. Поэтому я ожидал, что в диссертации будут описаны и гетеролептические комплексы на их основе. Это было бы вполне логично. Проводились ли такие исследования?
- 2) Стр. 48. На самом деле «Теоретические расчёты показали, что атомы азота четырёх пиразиновых колец в большей степени стабилизируют ВЗМО, чем НСМО [87]». Однако, впервые это было показано не в работе китайских авторов, опубликованной в 2010

году, а еще в 1973 году в работе отечественных учёных (Гальперн, Лукьянец, Изв АН СССР Сер. хим. стр. 1976).

- 3) Стр. 48 Некорректное утверждение «Природа центрального иона металла в большинстве случаев не влияет на характер ЭСП и положение максимума поглощения Q полосы». Что автор имеет ввиду под большинством случаев? На самом деле максимум Q -полосы меняется до 30-40 нм в зависимости от металла. Для комплексов тетрапиразинопорфиразина – Co -615 нм, Mg, Zn – 635 нм, V=O, ClIn -645 нм.
- 4) Стр. 72. Вряд ли можно вести речь о процессе гидролиза феноксигрупп во фталоцианине в 98% серной кислоте. Почему такой процесс не идет в случае феноксизамещенного фталоцианина?
- 5) Стр. 77 Для синтеза 5,6-диметил-2,3-пиазиндикарбонитрила из ДАМН и диацетила предложено проводить реакцию в воде при комнатной температуре в присутствии церийаммоний нитрата в качестве катализатора (выход 51%). Проводилась ли для сравнения эта реакция в тех же условиях, но без этого «катализатора». На самом деле, как отмечено на стр 17 лит. обзора этот катализатор используется для окисления ацилоина до дикетона. М.б. было достаточно добавить ионы аммония «в качестве кислоты Бренстеда» для катализа конденсации. На самом деле этот нитрил легко получается в водном спирте в присутствии уксусной кислоты с большим выходом (83%). Вряд ли предложенные автором условия мягче и лучше.
- 6) Стр 37 и далее неудачный термин – «монопиазинопорфиразиновые комплексы ...» В работе изучались комплексы тетрапиразинопорфиразина, а монопиазинопорфиразин содержит одно аннелированное пиазиновое кольцо.
- 7) Стр. 104. Стоит пояснить из каких полученных данных следует, что «... новые пиазинопорфиразины [могут выступать] в качестве полупроводников n -типа».
- 8) Вывод 2: Гидрохинон давно применяется в синтезе фталоцианинов в качестве восстановителя. Фталоцианины - это тетрабензоаннелированные порфиразины. Поэтому использование вводного слова «Впервые ...» в Выводе 2 не корректно.
- 9) Имеется ряд опечаток и неточностей:
 - Стр 32. неоконченная фраза «Механизм образования фталоцианинов изучен на примере На первой стадии процесса....»
 - стр 34 в Табл. 6 не просто понять к чему относятся значения % выходов
 - Стр 35 «....тетра-пропилоксиксизамещенного фталоцианина....»
 - Стр. 38 в тексте указано, что «Синтез проводили по методу Б, схема 28, исходя из трет-бутилзамещенного 2,3-дицианопиазина в кипящем ДМФА (таблица 8).» А в таблице 8 указано, что это соединение получалось по методу А.

Заключение

Работа А. Д. Косова представляет собой исследование, в котором решена задача синтеза фенил и феноксизамещенных фталоцианинов РЗЭ, их бензогомологов и

октаазаналогов, а также гетеролептических сэндвичевых комплексов. Полученные результаты и выводы вносят вклад в развитие синтетической химии фталоцианиновых макроциклов, в исследование влияния их структуры на особенности физико—химических свойств. Диссертант проявил себя как квалифицированный химик, способный решать задачи как синтеза сложных органических и координационных соединений, так и их характеристики, а также установления взаимосвязей свойств со структурой.

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 Антона Дмитриевича Косова 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 специальностям

02.00.03 – органическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Профессор, заведующий кафедрой органической химии

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Стужин Павел Анатольевич

05.11.2019 г.

Контактные данные:

Тел.: Е-mail:

Почтовый адрес: Россия, 153000, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7

Адрес места работы:

153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7

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

Тел.: ·

Подпись П. А. Стужина заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИХТУ»

05 ноября 2019 г.