

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Косова Антона Дмитриевича «БЕНЗО- И ГЕТЕРОАННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРАЗИНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Представленная работа связана с разработкой селективных и эффективных методов синтеза порфиразиновых комплексов различного строения, в состав которых входят как бензоаннелированные, так и гетероаннелированные фрагменты, и определением их физико-химических свойств.

Порфиразины и их бензоаннелированные (фталоцианины и нафталоцианины) и гетероаннелированные (пиразино- и хиноксалинопорфиразины) нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Однако, в отличие от фталоцианинов, 2,3-нафталоцианины и, в особенности, тетрапиразинопорфиразины являются менее доступными соединениями. Целью представленной работы как раз и является разработка селективных и эффективных методов синтеза порфиразиновых комплексов, как планарного, так и сэндвичевого строения. Таким образом, выбор темы представленной работы является *актуальным*, а задачи, поставленные в работе – *значимыми*.

Об актуальности и значимости представленной работы свидетельствует и её финансовая поддержка в виде грантов РНФ, РФФИ и Президента РФ.

В рамках представленной соискателем работы успешно решен ряд задач – разработаны селективные и эффективные методы синтеза функционально-замещенных по периферии макрокольца бензоаннелированных и гетероаннелированных аналогов порфиразинов РЗЭ; разработан эффективный подход к синтезу новых гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов на основе двух готовых синтетических блоков: нафталоцианиновых лигандов и фталоцианинатов лантанидов, содержащих разные по своей природе функциональные группы: фенил-, фенокси- и хлор; впервые получены нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов, содержащие октазамещенное 2,3-нафталоцианиновое макрокольцо; описан первый пример РСА для монокристалла арилзамещенного бисфталоцианината лантанида, на примере комплекса лютеция. Показано наличие внутримолекулярных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий Т-типа (edge-to-face) между фенильными группами противоположных фталоцианиновых палуб; впервые для синтеза порфиразиновых комплексов предложено использовать гидрохинон, который является и средой протекания реакции, и восстановителем, активирующим сборку макрокольца, получены новые тетрапиразинопорфиразиновые комплексы РЗЭ с высокими выходами и показано, что этот подход может быть реализован как при термической, так и при микроволновой активации; разработана новая результативная методика демеаллирования тетрапиразинопорфиразинов металлов в среде полифосфорной кислоты с целью получения их свободных оснований и реализован альтернативный эффективный подход к синтезу тетрапиразинопорфиразинов РЗЭ; оптимизированы условия темплатного синтеза в безводных средах метилзамещенных тетрапиразинопорфиразиновых комплексов цинка и магния; исследованы внутримолекулярные  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия как в растворе, так и в тонких плёнках полученных гетеролептических комплексов; получена плёнка мономерного тетрапиразинопорфиразинового комплекса эрбия, определены проводимость и энергетический спектр этой плёнки.

Работа выполнена с привлечением целого арсенала современных физико-химических методов исследований (абсорбционная и ИК спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, MALDI-TOF масс-спектрометрия). Были проведены рентгено-структурные и электрохимические исследования.

Основные результаты работы доложены на профильных всероссийских и международных конференциях и опубликованы в авторитетных высокорейтинговых научных химических журналах. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений.

По автореферату имеются следующие замечания:

- общее замечание 1: для удобства было бы логично ввести в текст автореферата сокращения Рс и Nс для фталоцианина и 2,3-нафталоцианина, соответственно;
- общее замечание 2: для обозначения двухпалубных комплексов макроциклических лигандов с РЗЭ в работе автор использует термины как «бисфталоцианины», так и «дифталоцианины». Так как же правильно их называть?! (Например, в кн. Томиловой Л.Г., Пушкарева В.Е., Дубининой Т.В., Толбина А.Ю. Достижения в синтезе и исследовании фталоцианинов и их аналогов. – М.: Изд-во МГУ, 2019. – 240 с. используется термин «дифталоцианины»;
- стр. 10, схемы 2, 3: на схемах показано, что для фенилзамещённых лигандов в качестве комплексообразователя берутся ацетаты РЗЭ, а для феноксизамещённых – ацетилацетонаты РЗЭ. Почему?
- стр. 11, схема 4: выделялись ли гомолептические комплексы **15** и **16** из реакционной массы? Если да, то каковы их выходы и их соотношение с выходами целевых гетеролептических комплексов?
- стр. 18, 19: для сокращений ВЗМО, НСМО и ОЗМО не приводятся их расшифровки.

Указанные замечания не являются критическими и не снижают общее впечатление от выполненной работы. Получены интересные результаты, работа имеет т.н. «точки роста».

Представленные в автореферате данные позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова», утверждённого ректором Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова 28.03.2018 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Косов Антон Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Отзыв подготовил С.В. Дудкин, кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, старший научный сотрудник лаборатории алифатических борорганических соединений (№127) ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Почтовый адрес: 119991, г.Москва, ул. Вавилова, д. 28, e-mail:

С.В. Дудкин