

Отзыв

на автореферат диссертации **Косова Антона Дмитриевича** «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

Координационные соединения металлов с порфиразинами и их аналогами вызывают особый интерес исследователей благодаря возможности их применения в органических полупроводниковых материалах, обладающих резистивным фотооткликом. Расширение π -системы макрокольца в ряду порфиразин – фталоцианин – 2,3-нафталоцианин приводит к смещению основных максимумов поглощения в ближнюю ИК область, а также появлению дополнительных внутри- и межмолекулярных стэкинг-взаимодействий, что вызывает улучшение полупроводниковых характеристик. Модификация порфиразиновой макрокольца пиразиновыми фрагментами приводит к получению тетрапиразинопорфиразинов, в которых за счёт электронодефицитных пиразиновых фрагментов носителями заряда преимущественно являются электроны (полупроводник n-типа). Важно отметить, что тетрапиразинопорфиразинаты редкоземельных элементов (РЗЭ) практически не представлены в литературе. В связи с этим задача разработки направленного и эффективного синтеза и изучения свойств новых комплексов РЗЭ сэндвичевого строения, в состав которых входят 2,3-нафталоцианины, а именно: гомолептических биснафталоцианинатов и гетеролептических нафталоцианинато-фталоцианинатов является важной и актуальной.

К основным результатам представленной диссертационной работы, обладающим научной новизной относятся следующие положения и разработки автора:

- а) разработаны селективные и эффективные методы синтеза функционально-замещенных по периферии макроколец бензоаннелированных и гетероаннелированных аналогов порфиразинатов редкоземельных элементов;
- б) 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-, феноксид- и хлор;
- в) впервые получены нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов, содержащие октазамещенное 2,3-нафталоцианиновое макрокольцо;
- г) описан первый пример РСА для монокристалла арилзамещенного бисфталоцианината лантанида, на примере комплекса лютеция. Показано наличие внутримолекулярных π - π взаимодействий Т-типа (edge-to-face) между фенильными группами противоположных фталоцианиновых палуб;
- д) впервые для синтеза порфиразиновых комплексов предложено использование гидрохинона, который является средой протекания реакции и восстановителем, активирующим сборку макрокольца. Показано, что этот метод может быть реализован с помощью термической или микроволновой активации;
- е) разработана новая результативная методика демеаллирования тетрапиразинопорфиразинатов в среде полифосфорной кислоты с целью получения тетрапиразинопорфиразиновых лигандов. На его основе реализован альтернативный эффективный подход к синтезу тетрапиразинопорфиразинатов РЗЭ;
- ж) оптимизированы условия темплатного синтеза в безводных средах метилзамещенных тетрапиразинопорфиразиновых комплексов цинка и магния;

з) оригинальное комбинирование результатов электронной спектроскопии поглощения в ближней ИК области и оптической микроскопии позволило, эффективно исследовать внутримолекулярные π - π взаимодействия, как в растворе, так и в тонких плёнках гетеролептических комплексов;

и) путём изоляции в полимерной матрице получена плёнка мономерного тетрапиразинопорфиразинового комплекса эрбия, определены её проводимость (в диапазоне температур 170-300K) и энергетический спектр.

Строение целевых соединений подтверждено методами масс-спектрометрии, ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии, поэтому достоверность представленных результатов сомнений не вызывает.

Основные положения работы отображены в 24 печатных работах, из которых 5 статей. Результаты работы были представлены на конференциях всероссийского и международного уровня.

В целом, материал изложен последовательно и логично, а сделанные соискателем выводы соответствуют полученным результатам. Критических замечаний, снижающих высокий уровень работы, нет.

Представленные в автореферате материалы позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утвержденного ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 28 марта 2018 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и ее автор, Косов Антон Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

кандидат химических наук

(02.00.03 – органическая химия, 05.17.04 – технология органических веществ)

доцент кафедры неорганической химии

Тихомирова Татьяна Вячеславовна

кандидат химических наук

(02.00.01 – неорганическая химия, 02.00.04 – физическая химия)

доцент (02.00.01 – неорганическая химия)

и.о. заведующего кафедрой неорганической химии

Вашурин Артур Сергеевич

Почтовый адрес

153000, Ивановская область г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет
тел.

e-mail: