

# ОТЗЫВ

на автореферат диссертации

**Таракановой Екатерины Николаевны**

**«Комплексы редкоземельных элементов на основе тетрадиазепинопорфиразинов: синтез и установление закономерностей «структура-свойство»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Комплексы редкоземельных элементов в настоящее время являются широко изучаемыми объектами в связи с их разнообразным применением в различных областях науки и техники. Одной из возможностей их образования является взаимодействие солей РЗЭ с макроциклическими лигандами.

В рассматриваемой работе в качестве таких лигандов предложены аналоги фталоцианинов, в которых бензольные фрагменты заменены диазепиновыми. Этот подход представляется интересным в связи с изменением длины цепи сопряжения и изменением его типа.

Автором предложены и осуществлены удобные схемы синтеза исходных диазепиндинитрилов на основе доступных реагентов. Циклизация полученных нитрилов привела к тетрадиазепинопорфиразиновым лигандам. Их взаимодействие с солями или ацетилацетонатами РЗЭ привело к получению целевых комплексов.

Е.Н. Тараканова грамотно использовала в своей работе различные физико-химические методы анализа полученных соединений. Это позволило ей однозначно установить структуры полученных промежуточных и конечных соединений.

Большой интерес представляют различные окислительно-восстановительные методы исследования комплексов РЗЭ, как классические химические, так и электрохимические.

Работы такого типа редко обходятся без вопросов. Так и по поводу данного автореферата необходимо высказать несколько замечаний как технического, так и творчески-дискуссионного характера.

Вначале технические замечания.

1. При обсуждении масс-спектрометрических методов анализа полученных комплексов (стр. 10) указывается, что в спектрах наблюдается пик протонированной формы сэндвичевых комплексов. Как показывает опыт, соединения этого типа достаточно легко переводятся в заряженную форму просто под действием лазерного облучения, применяемого в используемых приборах. В тех случаях, когда такая ионизация не происходит, осуществляется протонирование за счет использования матриц кислотного характера. Однако в автореферате источник протонов не указан.

2. Не совсем понятно использование триэтиламина в качестве восстанавливающей добавки при регистрации спектров ядерного магнитного резонанса двухпалубных гетеролептических комплексов РЗЭ (стр. 18). Восстанавливающая добавка должна легко окисляться, а при окислении триэтиламина должен образовываться катион-радикал, явно ухудшающий качество получаемого спектра.

В качестве дискуссии также хотелось бы обсудить несколько вопросов.

1. Электронные спектры поглощения полученных лигандов и комплексов близки по структуре и положению сигналов к аналогичным спектрам фталоцианинов. При этом, в исследуемых соединениях система сопряжения не является циклической. Хотелось бы узнать, с чем, по мнению автора, это связано.

2. Химическое окисление полученных комплексов при исследовании редокс-процессов осуществляется парами брома. При этом можно ожидать, что в диазепиновых фрагментах, являющихся аналогами 1,3-дикетонов, должно происходить бромирование метиленовой группы. Однако, поскольку окисление обратимо, этого, видимо, не происходит. Причина остается непонятной.

3. Не совсем понятен механизм конденсации 4-бромбензальдегида с метильными группами 2,3-дициано-5,7-диметил-1,4-дiazепина. По причинам, изложенным в предыдущем абзаце, скорее можно ожидать конденсации по положению 6 diaзепина, что должно приводить к псевдоароматической структуре.

Необходимо заметить, однако, что высказанные замечания технического характера не носят принципиального значения, а остальные носят характер вопросов, неизбежно возникающих при работе с соединениями сложной структуры. В целом же, автореферат отвечает требованиям, предъявляемым к работам такого типа, а его автор, Екатерина Николаевна Тараканова, заслуживает присвоения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Кандидат химических наук,  
ст. преподаватель кафедры Органической  
химии Химического факультета МГУ  
им. М.В. Ломоносова  
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,  
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический  
факультет  
Тел.: +79175497715  
Электронный адрес: phthaliv@gmail.com

Иванов  
Алексей  
Владимирович

