

ОТЗЫВ

официального оппонента Пономарева Гелия Васильевича по
диссертационной работе

**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»

Актуальность диссертационной работы и темы научного исследования не вызывает сомнений, поскольку она является логическим продолжением уже широко известного и успешно развивающегося в нашей стране и за рубежом направления под руководством проф. Л.Г. Томиловой, связанного с всесторонним изучением химических, физико-химических и других свойств лантанидных комплексов разнообразных производных тетраазапорифинов.

В тексте диссертации и автореферате диссертации Е.Н. Таракановой очень подробно изложены основные традиционные пункты: **цель работы; научная новизна; практическая значимость; основные положения, выносимые на защиту; публикации и апробация работы; а также личный вклад автора, структура и объем диссертации.** Поэтому нет необходимости еще раз акцентировать на этом внимание.

Успех любого химического исследования, а тем более диссертационной работы, напрямую зависит от правильности выбора схемы синтеза и доступности ключевых исходных соединений, с тем, чтобы эти основные «кирпичи» лежали прочно в фундаменте всех химических построений и были всегда под рукой для любой химической фантазии. С большим удовольствием отмечаю, что диссертант прекрасно справилась с этой задачей. Синтез двух ключевых исходных продуктов – диазепиндинитрилов (1 и 2, как в автореферате) был проведен очень

эффективно, и даже один из них (2) был получен сразу высокой степени чистоты без окончательной хроматографической очистки.

Имея в своем распоряжении два ключевых диазепиндинитрила, диссертант разработала два принципиально возможных метода получения безметалльных тетрадиазепинопорфиразинов с очень высоким выходом на тетрамеризации, особенно, через образование промежуточного магниевого комплекса. Таким образом, сделала наработку исходных диазепинопорфиразинов вполне доступным и рутинным делом и приступила к детальному изучению их физико-химических свойств, а затем уже и полученных из них металлокомплексов РЗЭ.

Следует отметить, что сами по себе диазепинтетраазапорфины за счет боковых диазепиновых фрагментов имеют замечательные свойства. Они существуют в растворах в виде стабильных димеров, что было впервые показано и доказано с помощью методов ЯМР и квантово-химическими расчетами. И эти процессы димеризации происходят за счет взаимодействия диазепиновых фрагментов путем образования водородных связей. Я полностью согласен с формулировкой диссертанта, что «именно формирование межлигандных водородных связей обуславливает высокую стабильность этих димеров, создавая, тем самым, «готовую матрицу» для синтеза двухпалубных сэндвичевых комплексов РЗЭ».

На мой взгляд, большим достоинством синтетической части работы Е.Н. Таракановой является тот факт, что ей удалось впервые получить в кристаллической форме и вырастить монокристаллы пригодные для РСА арилэтенилзамещенного тетрадиазепинопорфиразината магния. В результате этого исследования удалось подтвердить коаксиальное взаимное расположение макроциклов. Честно говоря, я был приятно удивлен, что монокристаллы были выращены в присутствии ДМСО, что и привело к созданию совершенной по красоте димерной структуры.

Самым большим достоинством синтетической части работы по созданию РЗЭ комплексов тетрадиазепинопорфиразинов, я считаю, что в конце-концов была разработана универсальная схема синтеза подобных двухпалубных димеров, основанная на взаимодействии безметалльного порфиразина с ацетилацетонатами с совершенно невероятными выходами до 55-85%. Из приведенных в диссертации данных по выходам и масс-спектрам

двухпалубных димеров можно только удивляться таким великолепным результатам для серии гигантских молекул.

Синтезированные диссертантом практически все главные лантанидные комплексы (Lu, Er, Dy, Eu, Nd, Ce и La) были исследованы различными спектральными методами. Мне показалось очень интересным наблюдение о том, что в ЭСП исследованных комплексов степень расщепления Q-полосы в восстановленной форме и положения IV в нейтральной форме зависит от ионного радиуса металла (Ln).

Но самое интересное, на мой взгляд, это тот факт, что практически у всех исследованных сэндвичевых комплексов в ЭСП наблюдалась очень широкая полоса КПЗ в ИК-области, начиная с 1200 нм и кончая 1600 нм. Этот факт требует дополнительного теоретического обоснования, что будет наверняка исследовано в будущих работах. Особняком в этом ряду стоит цериевый комплекс димера, для которого возможно состояние как Ce^{III} , так и Ce^{IV} .

Диссертационная работа прекрасно оформлена, написана хорошим литературным языком, так что ее чтение вызывает только положительные эмоции. **Литературный обзор** достаточно полный, читается как отдельно написанное сочинение, которое без дополнительной переработки может быть включено отдельной главой в книгу по РЗЭ фталоцианинов и их аналогов. **Выводы по работе**, которые приведены в диссертации, **очень информативны и полностью отображают основные положения и достижения, выполненные в процессе работы.** Исследования, выполненные Е.Н. Таракановой, хорошо представлены в виде публикаций в высокорейтинговых научных журналах, а также в целом ряде конференций. Существенно для оценки данной диссертационной работы, что она выполнялась в рамках программы №1 ОХНМ РАН «Изучение природы химических связей и характера специфических взаимодействий макроциклов в комплексах сэндвичевого строения...» и при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-33-00097, 15-33-21012, 14-03-32031).

Общие замечания по работе

Конечно, диссертация не лишена некоторых недостатков, но это какие-то мелочи, не имеющие принципиального значения, в основном, оформительского плана и не влияющие на очень благожелательное отношение оппонента ко всей этой работе. Например, хотелось бы, чтобы

ЭСП ряда комплексов были бы представлены полностью по всей шкале спектра от УФ области до ИК области. Тем не менее, должен заметить в качестве пожелания, что диссертация только выиграла, если бы диссертант большее внимание уделила практическому использованию результатов своего труда и подкрепила бы их актами испытаний синтезированных комплексов.

Заключение по диссертационной работе в целом

В целом, если кратко, диссертация Е.Н. Таракановой представляет собой **завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на очень высоком научном уровне.** Нет смысла перечислять все те новые современные физико-химические методы, которые использовала Е.Н. Тараканова в своей работе. И это не для «украшения» диссертации, а действительно необходимые исследования для глубокого изучения сути процессов. Полученные результаты имеют существенное значение для разработки новых методов как получения исходных диазепиндинитрилов, так и создания на их основе новых удобных и совершенных методов синтеза разнообразных тетрадиазепинопорфиразинов и их комплексов с РЗЭ, а также гомолептических и гетеролептических димерных комплексов с уникальными химическими и спектральными свойствами, которые, в принципе, можно использовать в самых разнообразных практически важных процессах.

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатской диссертации на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия». В работе детально исследованы химические подходы к получению новых важных тетрапиррольных макроциклов класса тетрадиазепинопорфиразинов, а также их металлокомплексов с РЗЭ. Полученные результаты имеют большое теоретическое значение для исследования химических и спектральных свойств сложных макроциклов, которые, несомненно, приведут к созданию практически важных новых материалов для техники.

Автор работы, Тараканова Екатерина Николаевна, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ей искомой степени – степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Автореферат диссертации Таракановой Екатерины Николаевны адекватно отражает основное содержание и выводы диссертационной работы.

Главный научный сотрудник лаборатории синтеза физиологически активных соединений Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича» (ФГБНУ ИБМХ)
доктор химических наук, профессор,
Пономарев Гелий Васильевич



Адрес: 119121 Москва, ул. Погодинская, д.10, стр.8
Адрес электронной почты: gellii@yandex.ru
Сл. тел.: 8(499)-246-5620
Моб. тел.: +7(926)-256-9679

Подпись д.х.н., профессора Пономарева Г.В. заверяю:

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-исследовательский институт биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича», кандидат химических наук



Карпова Елена Анатольевна

«9» _декабря_ 2016 г.