

Отзыв на диссертационную работу Токарева Сергея Дмитриевича “СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ”

В последние десятилетия чрезвычайно актуальными являются исследования органических соединений в приложении к задачам электроники, оптики и сенсорного определения различных веществ. Несмотря на то, что традиционно в данной области в качестве активных компонентов используются неорганические материалы, органические компоненты обладают рядом несомненных преимуществ: они могут использоваться для создания сверхтонких и сверхлегких устройств на гибких и прозрачных подложках, а современные возможности органического синтеза приводит к все большему снижению их стоимости. Одними из лучших кандидатов для решения задач в области электроники и оптики являются конденсированные гетероциклические соединения с большим количеством гетероатомов, в том числе, и производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов, синтезу и изучению свойств которых как в индивидуальном виде, так и в виде комплексов с металлами и посвящено диссертационное исследование Токарева Сергея Дмитриевича.

Работа выполнена на высоком уровне как с точки зрения синтеза искомых соединений и металлокомплексов на их основе и установления их структуры, так и с точки зрения кропотливого изучения фотофизических, электрохимических свойств как самих соединений, так и функциональных композитных материалов (прежде всего, полимерных светодиодов) на их основе. В результате проведенного исследования автором получен ряд значимых с теоретической и с практической точки зрения результатов:

- Получены неизвестные ранее нейтральные и заряженные производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина симметричного и несимметричного строения. Предложены условия синтеза и получен ряд тиофен-содержащих стироловых красителей донорно-акцепторного строения.

- Получены комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , определен их состав, проведена оценка их термодинамической устойчивости.
- Впервые изучено самопроизвольное восстановление $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплекса с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы арильного фрагмента лиганда на центральный катион Cu(II) , сопровождающийся восстановлением $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, получена система, стабилизирующая одновременно Cu(I) и Cu(II) .
- Синтезированы тиофен-содержащие красители, в том числе и имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащие, которые при добавлении в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах улучшает их светоизлучающие характеристики.
- Предложены комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина с Ru(II) , демонстрирующие фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую матрицу, что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Показано, что такие гибридные материалы способны являться активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

Основное содержание работы изложено в 6 статьях (3 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 в журнале РИНЦ). Основные результаты работы прошли широкую апробацию на различных международных и всероссийских конференциях.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечивается комплексом методов физико-химического анализа, и полностью коррелирует с имеющимися литературными данными, выводы, представленные автором диссертационного исследования, базируются на осуществлённой экспериментальной работе, аргументированы и соответствуют проведённым исследованиям.

При прочтении автореферата диссертационной работы возникли несколько замечаний и вопросов:

- 1) Диссертант указывает, что измерить подвижность электронов удалось для всех исследуемых композитов кроме композитов PF-EP-15 и PF-EP-16, однако не поясняет, с чем это может быть связано.
- 2) Необходимо уточнить, насколько корректно использовать ESI масс-спектрометрию для установления относительного распределения состава комплексных форм с Cu(II) (раздел 5 автореферата)
- 3) На стр. 15 автореферата указано: “необходимо отметить, что в случае лигандов **1** и **3** комплексы содержат только ионы Cu^{2+} , в то время как в ESI-MS спектрах комплексов лигандов **2** и **4** в значительном количестве присутствуют комплексы с Cu^+ , особенно при 3-х кратном избытке соли.” Каким образом авторы с помощью ESI масс-спектрометрии установили валентное состояние меди? Использовалась ли ESI MS высокого разрешения (HRESI MS)?
- 4) Для некоторых аббревиатур в тексте автореферата не приводится расшифровка (например, PF-EP);
- 5) Некоторые десятичные дроби приводятся через запятую, некоторые через точку (например, в таблице 3)

Представленные замечания и вопросы несколько не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы Токарева Сергея Дмитриевича. Учитывая вышесказанное, считаю, что диссертационная работа “СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ” по объему проведенных исследований, актуальности, научной новизне, практической значимости, степени обоснованности научных достижений и выводов полностью соответствует требованиям, установленным в п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемых к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических

наук, полностью соответствует паспортам специальностей ВАК 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия, а ее автор, Токарев Сергей Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 - органическая химия и 02.00.04 - физическая химия.

Бурилов Владимир Александрович

Кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Доцент по специальности 02.00.03 – органическая химия

Доцент кафедры органической химии Химического Института им. А.М. Бутлерова Казанского Федерального Университета.

420008, Казань, ул. Кремлёвская, 18

Тел. (рабочий): +7843233-73-44

e-mail: ultrav@bk.ru, vburilov@kpfu.ru

18 ноября 2019 г.

