

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Авакян Нанэ Арменовны «4,7-Функционализированные 1,10-фенантролин-2,9-диамидаы: перспективные лиганды для связывания f -элементов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Одной из основных проблем современной атомной энергетики является необходимость обращения с высокоактивными отходами, образующимися в ходе рецикла отработанного ядерного топлива. Для решения данной проблемы предлагается концепция “фракционирования и трансмутации”. Её осуществление может привести к уменьшению общей радиоактивности отходов в долгосрочном периоде и сокращению объемов радиоактивности отходов с долгоживущими радионуклидами, направляемых на геологическое захоронение. Однако для этого требуется решить несколько химических вопросов, среди которых особенно сложным является разделение америция, кюрия и лантаноидов. Наиболее подходящим с экономической и технической точек зрения методом разделения считается жидкостная экстракция. Несмотря на то, что исследования по поиску наиболее эффективных экстрагентов проводятся с 1970-х, до сих пор не создана система, удовлетворяющая всем технологическим требованиям. В связи с этим актуальной является задача создания новых органических экстрагентов для эффективного связывания и селективного разделения f -элементов.

Диамидаы N-гетероциклических кислот представляют собой многообещающий класс экстрагентов, поскольку являются синтетически доступными, и их структуру, обуславливающую растворимость в определенных средах, устойчивость к радиолизу и специфику комплексообразования можно настраивать как за счёт варьирования углеводородных радикалов при амидном атоме азота, так и за счёт введения или обмена заместителей в гетероциклическом ядре. Однако свойства таких перспективных представителей как 4,7-замещенные-1,10-фенантролин-2,9-диамидаы на данный момент практически не изучены.

Диссертационная работа Авакян Н.А., выполненная в данной, несомненно востребованной области, посвящена поиску новых подходов к функционализации 4го и 7го положений в молекулах различных 1,10-фенантролин-2,9-диамидаов, получению новых

как симметрично, так и несимметрично 4,7-дизамещенных производных, изучению их координационных и экстракционных свойств по отношению к *f*-элементам.

Таким образом, выбор темы диссертационной работы является обоснованным, а само направление исследований представляется весьма актуальным и важным. В ходе исследования поставленные задачи были последовательно решены и цель работы была успешно достигнута.

Одним из основных достижений работы является разработка синтетического подхода к ранее неописанным диамидам 4-фтор- и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновых кислот на основе нуклеофильного замещения атома хлора в соответствующих 4,7-дихлорпроизводных. В этих соединениях связь С-*F* очень чувствительна к гидролизу и от них трудно было ожидать высокой эффективности в опытах по экстракционному разделению. Но эти фторамиды оказались удачными прекурсорами для синтеза представительного набора 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов с заместителями в положениях 4 и 7. Важно, что эти реакции нуклеофильного ароматического замещения фтора идут весьма продуктивно в мягких условиях.

Большой раздел диссертационного исследования связан с изучением гидролиза 4,7-дигалогензамещённых 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов по связям С-галоген. Продукты гидролиза проявляют в растворах оксо-гидрокси-таутомерию, а термодинамически наиболее выгодные оксо- и оксогидрокси-таутомеры при координации с ионами металлов стабилизируются в 4-гидрокси- и 4,7-дигидрокси- формах соответственно. Показано, что диамиды 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновой кислоты являются эффективными экстрагентами для разделения пары Am(III)/Eu(III), а также проявляют сверхэкстракцию уранилнитрата из азотнокислых сред.

Структура автореферата логична, в нем представлено большое количество экспериментальных данных, графических материалов и таблиц, которые в достаточной степени передают суть работы и отражают содержание всех разделов диссертации.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа. Все положения, выносимые на защиту, подтверждаются результатами проведенных исследований, которые хорошо проанализированы и систематизированы автором.

Общие выводы работы полностью отражают результаты исследований и соответствуют материалу, представленному в автореферате.

Материал диссертации достаточно полно опубликован в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus). Результаты работы прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Автореферат оформлен аккуратно, механические ошибки и неудачные выражения присутствуют в незначительном количестве.

При ознакомлении с текстом автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

- Синтетические цепочки, приведенные на схемах 1 и 2, следовало бы описывать как разработанные ранее, известные из литературы.
- При замене хлора в 4,7-дихлорфенантролиндикарбоксамидах на фтор в качестве фторирующего реагента использовалась смесь CsF/18-crown-6/TMACl в ДМСО при 60° С. Остается неясной функция TMAcI, а также можно ли заменить всю комбинацию на более дешевый и коммерчески легкодоступный $[\text{Bu}^n_4\text{N}]\text{F}$. В этом же разделе, как наглядный пример методов характеристики, использованных для подтверждения строения полученных соединений, продемонстрированы спектры дифторамида **27** и его спектры ЯМР ^{13}C приведены в условиях развязки от протонов ($^{13}\text{C}\{\text{H}\}$), но это следовало указать в подписи к Рис. 1.
- В подписи к Рис. 3б приведен ошибочный шифр для исходного 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамида **28** (надо **27**).
- В работе изучена реакция гидролиза 4,7-дигалоид-1,10-фенантролин-дикарбоксамидов в соответствующие моно- и дигидроксипроизводные, протекающая как промотируемое кислотой нуклеофильное ароматическое замещение. Однако в работе не указано, сколько эквивалентов кислоты для этого нужно, тем более что процесс выглядит как автокаталитический, поскольку кислота выделяется в процессе гидролиза. Не понятно, почему выделенные с высокими выходами продукты частичного гидролиза на Рис.4 названы интермедиатами? Досадно, что геометрии и состав всех участников процесса, представленных на Рис.6, трудно разобрать, так как рисунок слишком мелкий.

Приведенные замечания, тем не менее, не снижают благоприятного впечатления от выполненного исследования. Диссертационная работа Н.А. Авакян – это очень большое и систематическое исследование, выполненное на стыке органической и координационной химии. Она оставляет сильное впечатление благодаря большому количеству и высокому уровню полученных результатов.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на

соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Авакян Нанэ Арменовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лабораторией металлоорганических соединений ИНЭОС РАН профессор

Н.А. Устынюк

Старший научный сотрудник лаборатории металлоорганических соединений ИНЭОС РАН

Д.Н. Зарубин