

**Заключения диссертационного совета МГУ.014.1
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета № 86 от «28» февраля 2024 г.

О присуждении Авакян Нанэ Арменовне, гражданке Республики Армения, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «4,7-Функционализованные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды: перспективные лиганды для связывания f-элементов» по специальности 1.4.3 – органическая химия принята к защите диссертационным советом, протокол № 84а от 24 января 2024 г.

Соискатель Авакян Нанэ Арменовна родилась 4 июля 1994 года. В 2014 году окончила бакалавриат Химического факультета Ереванского государственного университета, а потом окончила магистратуру по специальности фармацевтической химии Национальной академии наук Республики Армения в 2017 году. С 2018г. обучается в очной аспирантуре химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель в настоящее время является аспирантом четвертого года обучения очной аспирантуры химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», а также работает в должности ведущего инженера в лаборатории элементоорганических соединений кафедры органической химии химического факультета указанного университета.

Диссертация выполнена в лаборатории органического синтеза на кафедре органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Ненайденко Валентин Георгиевич, заведующий кафедрой органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Официальные оппоненты;

1. Трифонов Александр Анатольевич, доктор химических наук, чл.-корр. РАН, и.о. директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)»
2. Вошкин Андрей Алексеевич, доктор технических наук, чл.-корр. РАН, профессор, заместитель директора по научной работе и заведующий лабораторией теоретических

основ химической технологии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)»

3. Ковалев Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 6 работ, из них 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является значительным:

1. Avagyan N.A., Lemport P.S., Lysenko K.A., Gudovannyu A.O., Roznyatovsky V.A., Petrov V.S., Vokuev M.F., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First Example of Fluorinated Phenanthroline Diamides: Synthesis, Structural Study, and Complexation with Lanthanoids // *Molecules* – 2022. –V.27. –P.4705-4722 (1,06 п.л.). IF 4.927 (WoS – JIF). Степень участия 55%.
2. Петров В.С., Авакян Н.А., Лемпорт П.С., Матвеев П.И., Евсюнина М.В., Рознятовский В.А., Тарасевич Б.Н., Исаковская К.Л., Устынюк Ю.А., Ненайденко В.Г. Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: синтез, структура и растворимость // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2023. –V.72. –P.697-705 (0,5 п.л.). IF 1.502 (РИНЦ).
Petrov V.S., Avagyan N.A., Lemport P.S., Matveev P.I., Evsiunina M.V., Roznyatovsky V.A., Tarasevich B.N., Isakovskaya K.L., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylic acid diamides: synthesis, structure, and solubility // *Russian Chemical Bulletin* – 2023. –V.72. –P.697-705 (0,5 п.л.). IF 1.704 (WoS – JIF). Степень участия 35%.
3. Gutorova S.V., Matveev P.I., Lemport P.S., Novichkov D.A., Glorizov I.P., Avagyan N.A., Gudovannyu A.O., Nelyubina Y.V., Roznyatovsky V.A., Petrov V.G., Lyssenko K.A., Ustynyuk Y.A., Kalmykov S.N., Nenajdenko V.G. Solvation-Anionic Exchange Mechanism of Solvent Extraction: Enhanced U(VI) Uptake by Tetradentate Phenanthroline Ligands // *Inorganic Chemistry* – 2023. – V.62. – P.487-496 (0,56 п.л.). IF 5.436 (WoS – JIF). Степень участия 20%.
4. Avagyan N.A., Lemport P.S., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Yatsenko A.V., Tafeenko V.A., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Bi X., Nenajdenko V.G. Pyrrolidine-Derived Phenanthroline Diamides: An Influence of Fluorine Atoms on the Coordination of Lu(III) and Some Other f-Elements and Their Solvent Extraction // *International Journal of Molecular Sciences* – 2023. -V.24. –P.5569-5583 (0,875 п.л.). IF 6.208 (WoS – JIF). Степень участия 55%.
5. Avagyan N.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Evsiunina M.V., Matveev P.I., Gerasimov M.A., Lyssenko K.A., Goncharenko V.E., Khrustalev V.N., Dorovatovskii P.V., Tarasevich B.N.,

Yakushev A.A., Averin A.D., Gloriov I.P., Petrov V.G., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. 4-Oxo-7-Fluoro-1,10-Phenanthroline-2,9-Diamides: Synthesis, Structural Features, Lanthanide Complexes and Am(III)/Ln(III) Solvent Extraction // Inorganic Chemistry – 2023. – V.62. – P.17721-17735 (0,875 п.л.). IF 5.436 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

6. Avagyan N.A., Lemport P.S., Roznyatovsky V.A., Averin A.D., Yakushev A.A., Lyssenko K.A., Perfilyev P., Isakovskaya K.L., Aksenova S.A., Nelyubina Y.V., Vokuev M.F., Rodin I., Gloriov I.P., Ustynyuk Y.A., Nenajdenko V.G. First 4,7-oxygenated 1,10-phenanthroline 2,9-diamides: synthesis, tautomerism and complexation with REE nitrates // Dalton Transactions – 2024. – V. 53 – P.3052-3064. (0,75 п.л.). IF 4.569 (WoS – JIF). Степень участия 55%.

На автореферат поступило 5 дополнительных отзыва, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области азотсодержащих гетероциклических соединений, а также имеющимися у них научными публикациями по темам, родственным теме диссертации, и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- разработан эффективный подход для синтеза первых диамидов 4-фтор- и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновой кислоты из 4,7-дихлорпроизводных, позволяющий получать эти соединения в одну стадию с выходами до 88%.
- исследована реакция нуклеофильного замещения галогенов в диамидах 4-фтор- и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-диарбоновой кислоты. Показано, что в нее может быть вовлечен широкий круг нуклеофилов, причем данное превращение протекает эффективно и в мягких условиях. На основе этой реакции разработан общий подход и реализован синтез серии дизамещенных диамидов, как симметричного, так и несимметричного строения.
- механизм реакции гидролиза на примере замещения Cl и F под действием воды в качестве нуклеофила в условиях кислотного катализа исследован как с помощью ЯМР, так и методом функционала плотности (неэмпирический функционал PBE, TZ-базисы). Показано, что она протекает в протонированных диамидах как кинетически контролируемый процесс с активным участием молекул воды растворителя.

- исследована таутомерия 4,7-дигидрокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов. С помощью спектральных и DFT исследований установлено, что эти соединения существуют в растворах в виде наиболее устойчивых оксо-гидрокси-таутомеров. Показано, что при протонировании и при образовании комплексов с катионами эти лиганды переходят дигидрокси-таутомерную форму. Установлено, что оксо форма более энергетически выгодна для несимметричных 4-фтор-7-оксо и 4-амино-7-оксо фенантролиндиамидов.
- получен большой ряд новых 2,9-диамидов-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и их 4,7-дихлорзамещённых аналогов. Показано, что наличие атомов хлора оказывает существенное влияние на экстракционные свойства этих диамидов. Обнаружено, что для ряда полученных лигандов достигается высокая селективность разделения Am(III)/Eu(III).
- продемонстрировано, что 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамиды проявляют сверхэкстракцию уранилнитрата из азотнокислых сред. Этот факт объяснён способностью образования такими лигандами комплексных соединений стехиометрии $L:Me\ 1:2\ \{[UO_2LNO_3]^+[UO_2(NO_3)_3]^- \}$, построенных по принципу тесной ионной пары.
- выявлено, что мезитилзамещённые диамиды проявляют нетипичную экстракцию по отношению пар Am/La и Am/Ce (высокие SF_{Am/La} и SF_{Am/Ce} по сравнению с остальными фенантролиндиамидами). Этот результат может быть объяснен совокупностью электронных и стерических факторов, которые создают метильные группы в *орто*-положениях арильных заместителей в амидных фрагментах.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

- замещение атомов хлора в 4- и 7-положениях диамидов (**1**) на фтор протекает в относительно мягких условиях и с высокими выходами приводит к соответствующим фторпроизводным;
- фторпроизводные диамидов (**1**) вступают в реакции ароматического нуклеофильного замещения с различными нуклеофилами значительно легче и в более мягких условиях, чем соответствующие хлорпроизводные, что позволяет вводить в положения 4 и 7 фенантролинового остова заместители практически любой природы;
- гидролиз 4,7-дигалогензамещённых диамидов (**1**) по связям C-X (X = F, Cl) представляет собой первый или один из первых примеров реакций S_NAr, которая катализируется кислотой. Она протекает как кинетически контролируемый процесс;

- Образующиеся в этой реакции 4-гидрокси и 4,7-дигидрокси диамиды (**1**) существуют в растворах в виде наиболее стабильных 4-оксо-таутомеров и 7-гидрокси-4-оксо-таутомеров, соответственно;
- 4-оксо-таутомеры и 7-гидрокси-4-оксо-таутомеры диамидов (**1**) при образовании комплексов с катионами лантаноидов перегруппировываются в 4-гидрокси и 4,7-дигидрокси диамиды;
- при экстракции урана из азотнокислых растворов в полярные растворители 4,7-дихлорзамещённые диамиды (**1**) способны образовывать с $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ помимо нейтральных комплексов $(\mathbf{1})\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3$ также комплексы стехиометрии 1:2, имеющие строение тесных ионных пар $\{[\text{UO}_2(\mathbf{1})\text{NO}_3]^+[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^{-}\}$, что приводит к «сверхэкстракции» урана.

На заседании 28.02.2024 года диссертационный совет принял решение присудить Авакян Нанэ Арменовне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 00 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия» - 00, участвовавших в заседании, из 00 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» - 00, «против» - 0, «недействительных бюллетеней» - 0.

Заместитель председателя совета,
доктор химических наук

Белоглазкина Е.К..

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.