

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Авакян Нанэ Арменовны
**«4,7-Функционализованные 1,10-фенантролин-2,9-диамиды:
перспективные лиганды для связывания *f*-элементов»**, представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 –
Органическая химия

Диссертация Авакян Нанэ Арменовны посвящена разработке методов синтеза функционализированных диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и изучению их ионофорных свойств в отношении *f*-элементов. Известно, что 1,10-фенантролин является одним из наиболее востребованных азотсодержащих строительных блоков для конструирования лигандов широкого спектра применения в катализе, при создании функциональных материалов различного назначения, в медицине. Исследования последних лет показали, что одним из наиболее актуальных направлений использования производных 1,10-фенантролина является разработка на их основе высокоселективных лигандов для разделения *f*-элементов. В этом отношении диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты являются уникальными соединениями для решения таких задач. Возможность введения функциональные группы в различные положения фенантролинового каркаса и варьирования структуры амидных заместителей позволяет осуществлять тонкую настройку свойств таких лигандов для селективного экстракционного разделения *f*-элементов. В связи с этим предпринятая в диссертационном исследовании Авакян Н.А. разработка эффективных синтетических подходов к диамидам 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты, имеющих функциональные группы в положениях 4 и 7 гетероциклического ядра и изучение возможности их использования для селективного экстракционного разделения *f*-элементов несомненно является **актуальным.**

Переходя к оценке **новизны** полученных результатов необходимо особо отметить четкий системный подход, который был осуществлен автором для достижения поставленной цели. В работе были разработаны препаративные методы синтеза модельных диамидов, включая дихлорпроизводные, на их основе предложены способы введения атомов фтора в 4 и 7 положения фенантролинового остова, изучены реакции нуклеофильного замещения для этих галоидпроизводных, исследованы их экстракционные свойства новых лигандов по отношению к *f*-элементам и получена серия комплексов этих лигандов с нитратами лантанидов.

Ключевое значение в этом диссертационной исследовании, что и определило его успех, играет разработка эффективных подходов к синтезу неизвестных ранее диамидов 4-фтор и 4,7-дифтор-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты из 4,7-дихлорпроизводных. Введение фтора в определенные заданные положения органических молекул представляет собой сложную и актуальную задачу современной органической химии и используется как рабочий инструмент в создании новых материалов и ценных субстратов для дальнейших трансформаций. Автору удалось подобрать условия нуклеофильного S_NAr -замещение атомов хлора в 4,7-дихлор фенантролиндиамидах на атомы фтора, что позволило получить неизвестные ранее 4,7-дифторпроизводные с выходами до 88%.

Поскольку в процессах экстракционного разделения *f*-элементов предполагалось использование кислых сред, неизбежно встал вопрос об устойчивости лигандов к кислотному гидролизу. В работе были получены как дихлор, так и дифторпроизводные и в ходе исследования стало очевидным, что дифторпроизводные будут гидролитически менее устойчивы. Действительно, разница в их гидролитической устойчивости оказалась существенной. Было установлено, что если дихлорпроизводные полностью гидролизуются только при 80°C за 72 часа, то для дифторпроизводных полный гидролиз проходит при 30°C за 20 часов. Медленный гидролиз дихлорпроизводных позволил подобрать условия препаративного получения несимметричных диамидов, содержащих в

строении лишь один атом хлора. В отдельных случаях такие соединения удается получить с выходом до 98%. Несимметричные 4-галогид-7-оксо производные фенантролиндиаминов обладают огромным синтетическим потенциалом и разработка методов их синтеза несомненно представляет собой актуальную задачу. И здесь необходимо выделить очень важный результат — препаративный синтез 4-фтор-7-оксо-производных фенантролиндиаминов. Этот красивый результат удалось получить, проводя фторирование дихлораминов в присутствии строго дозированного количества воды (CsF , ДМСО, 1 экв H_2O , 85°C) и получать фтор-оксо производные с выходами до 80%.

В работе для полученных дигидрокси и галогид-оксо производных фенантролиндиаминов было проведено изучение таутомерии и показано, что для первых наиболее стабильной является оксо-гидроксиформа, а для вторых оксоформа. Продолжая свой системный подход к изучению свойств 4,7-функционализированных фенантролиндиаминов, автору на основе квантово-механического моделирования удалось сделать предположения о механизме гидролиза диаминов по связям $\text{C}-\text{Nal}$.

Полученные фенантролиндиамины с достаточно лабильными в реакциях нуклеофильного замещения атомами фтора, были использованы затем в качестве перспективных стартовых материалов для получения 4,7-дифункционализированных 1,10-фенантролин-2,9-диаминов самого разнообразного строения. Были получены несимметричные оксо-нитрилы, оксо-амино, оксо-азиды, оксо-триазолы, оксо-фосфоримидаты и симметричные диазиды, дитриазолы, диамины и т.д., всего более 15 соединений. Эти результаты открывают большие возможности для синтеза разнообразных функциональных материалов на основе функционализированных фенантролинов.

Следующий этап работы — изучение экстракционных свойств новых лигандов в разделении Am(III)/Eu(III) в двухфазной системе $3\text{M HNO}_3/3$ -нитробензотрифторид. Так как полученные фтор- и оксо-содержащие производные мало перспективны для этой цели, в работе была расширена библиотека $\text{N,N}'$ -

диалкил-N,N'-диарилзамещенных 4,7-дихлор-1,10-фенантролин-2,9-диамидов, для которых ранее была высокая эффективность в процессе разделения и экстракции америция (III) и европия (III) (до $SF_{Am/Eu}$ 37). Полученные результаты показали, что для всех полученных лигандов наблюдается высокая селективность разделения Am(III)/Eu(III). Следует также отметить любопытный результат, который был получен при экстракции лигандом с мезильным заместителем в амидном фрагменте молекулы (№64 - в диссертации и 63 - в автореферате). Для этого лиганда были получены сравнительно высокие значения $SF_{Am/La}$ и $SF_{Am/Ce}$, что делает его привлекательным для потенциального применения при извлечении америция из ПУРЕКС-рафината, содержащего значительные количества ранних лантаноидов. Было также продемонстрировано, что для некоторых 4,7-дихлорпроизводных наблюдается сверхэкстракция UO_2^{2+} , то есть 1 моль лиганда извлекает 2 моля уранилнитрата. Структура полученных комплексов была доказана методом PCA и их образование происходит по принципу тесной ионной пары.

Заключительным этапом исследования стало изучение координационной химии фенантролиндиамидов с различными заместителями в 4- и 7-положениях фенантролинового остова с *f*-элементами и влияние этих заместителей на структуру образующихся комплексов с РЗЭ.

Говоря о надежности и достоверности полученных в работе экспериментальных данных, следует подчеркнуть, что синтез проведен на очень высоком уровне, индивидуальность и строение функционализированных фенантролинов однозначно доказаны с помощью данных спектров ИК, 1H и ^{13}C ЯМР, PCA и HRMS.

Краткий перечень основных полученных результатов, безусловно, говорит об успешном решении основных задач поставленных в диссертационной работе Авакян Н.А. Сделана большая, хорошая и нужная работа с большим теоретическим и практическим потенциалом и у меня имеется лишь несколько замечаний и пожеланий в основном дискуссионного характера.

В синтетической части работы, при обсуждении условий гидролиза галоидпроизводных условия этого гидролиза в главе «Обсуждение результатов» (стр. 64) не совпадают с условиями гидролиза, приведенными в экспериментальной части (стр. 115 и 116). При обсуждении экстракционных исследований (разделе 3.7.1, стр. 81) автор не приводит обоснования выбора библиотеки лигандов, использованных в этой работе; не приведены условия экстракции радионуклидов дифторпроизводными и не приведено сравнение с соответствующими хлорпроизводными. В работе большое внимание было уделено координационным свойствам 4,7-дифторфенатролиндиамидов, получено несколько десятков комплексов, но не сделан обобщающий вывод о результатах этой работы. Не совсем ясно сформулирован первый вывод работы, из которого следует, что 4-фтор- и 4,7-дифтор- производные сразу были получены из 4,7-дихлорфенентролиндиамидов в одном процессе. Имеются опечатки на рис. 19 (стр. 72); схеме 13 (стр. 82), ошибка в подписи к рис. 30 (указан фактор селективности вместо коэффициента распределения, стр. 83); в эксперименте не везде приведены значения R_d .

Говоря о диссертации в целом, она построена по традиционной, классической схеме. Главы «Литературный обзор», «Обсуждение результатов» и «Экспериментальная часть» весьма пропорциональны по объему, диссертация очень хорошо и аккуратно оформлена, сделанные выводы диссертации в целом четко сформулированы, их новизна и достоверность не вызывают сомнений, а новые методы синтеза производных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с различными заместителями в 4- и 7-положениях фенатролинового остова и результаты исследования их экстракционных и координационных свойств найдут применение в органической химии и радиохимии. С содержанием диссертации следует ознакомить Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань), Санкт-

Петербургский государственный университет, химический факультет, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова (г. Новосибирск).

В целом, с учетом всего вышесказанного, по актуальности, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости 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, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

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

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор

главный научный сотрудник, кафедра химии нефти и органического

катализа Химического факультета Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального

образования «Московский государственный университет имени М.В.

Ломоносова»

Ковалев Владимир Васильевич

10 февраля 2024

Контактные данные:

тел.: +74959391302.



Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Тел.: +74959391302;