

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

Диссертационная работа Авакян Н.А. выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова и является продолжением исследований, направленных на разработку эффективных экстрагентов, предназначенных для селективного выделения *f*-элементов, переработки отработанного ядерного топлива, разделения лантаноидов и минорных актиноидов.

Ядерная энергетика играет все более значимую роль в ряду основных источников выработки энергии с минимальными выбросами в атмосферу углекислого газа. Однако, ее широкое использование сдерживается проблемами, связанными с образованием большого количества радиоактивных отходов. Именно поэтому разработка экологически безопасных технологий их переработки, утилизации и долговременного захоронения стала одной из ключевых задач, решением которой занимается мировое научное сообщество. Один из возможных путей решения этой проблемы – реализация концепции “фракционирования и трансмутации”, которая предполагает извлечение некоторых компонентов радиоактивных отходов, в частности, минорных актиноидов (Am, Cm и Np), и их последующую трансмутацию в радионуклиды с меньшим периодом полураспада. На текущий момент разработано множество различных экстракционных систем, но все они имеют те или иные недостатки. В свете этого, создание новых высокоселективных экстрагентов для отделения минорных актиноидов от лантаноидов продолжает оставаться важной задачей. Для решения данной задачи перспективным классом органических экстрагентов являются 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамины.

В то же время в мировой экономике стремительно растет число критически важных технологий, основанных на использовании лантаноидов (Ln) и разнообразных классов их соединений. В результате производство и потребление Ln в мире за последние 10 лет увеличилось более чем в пять раз. Поэтому совершенствование существующих и разработка новых высокоэффективных методов производства высокочистых Ln остается задачей первостепенной важности. Также, в настоящее время существует большой интерес к получению и исследованию свойств новых координационных соединений редких и редкоземельных элементов с органическими лигандами, из которых для многих характерны как фото- и электролюминесценция, так и магнитные свойства. Именно поэтому они получили широкое применение в качестве материалов для создания эффективных электролюминесцентных устройств (OLED), фотовольтаических ячеек солнечных батарей, лазерных устройств, магнитов и т.д.

Несмотря на многочисленные исследования комплексов фенантролина в качестве хемосенсоров и люминесцентных материалов, известны лишь единичные примеры исследований люминесцентных свойств комплексов фенантролиндиамидов. Таким образом, поиск методов и синтез новых 4,7-функционализированных 1,10-фенантролин-2,9-диамидов и изучение их свойств в качестве лигандов для связывания f -элементов, приведенные в диссертационной работе Авакян Н.А., является весьма **актуальной** задачей.

Целью диссертационной работы является синтез новых функционализированных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, а также исследование их координационных и экстракционных свойств по отношению к некоторым f -элементам.

Задачи исследования, сформулированные в работе, соответствуют **положениям, выносимым на защиту**, а также выводам, сделанным в диссертации. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования структуры органических и координационных соединений, включающих мультитядерную спектроскопию ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), ИК-спектроскопию, высокоэффективную хромато-масс-спектрометрию и рентгеноструктурный анализ. Некоторые экспериментальные данные также были дополнительно подтверждены квантово-химическими расчетами.

Научная новизна данной диссертационной работы заключается в разработке методов модификации 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксамидов, позволяющий функционализировать пара-положения по отношению к координирующим атомам азота заместителями с разными электронными свойствами. Такие лиганды и их комплексы с f -элементами могут обладать интересными люминесцентными свойствами, что дает возможность расширить их спектр применения. Другим ключевым аспектом этой работы является изучение таутомерии и структурных изменений этих новых комплексов. Кроме того, проводились исследования гидролитической стабильности 4,7-дигалозамещенных 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоксимидов с использованием различных экспериментальных методов и квантово-механического моделирования.

Диссертация написана в классическом стиле и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, приложения и списка литературы.

При анализе работы возник ряд вопросов и **замечаний**:

Стр. 63: «Длины и углы соединения в **28**, **29** и **31** аналогичны друг другу и близки к ожидаемым значениям для этого класса соединений». Было бы неплохо уточнить, о каких именно длинах связей и валентных углах идёт речь.

Стр. 64, на схеме 8 соединение **33** представлено в гидроксидной форме, тогда как на рис. 10 в оксоформе с хиноидной структурой. Было бы логично приводить формулу соединений в виде одной из кето-енольных таутомерных форм.

Стр. 66: «В его кристалле две независимые от симметрии молекулы». Имелись в виду две кристаллографически независимые молекулы?

Стр. 67: «при добавлении 1 эквимоль воды». Имелся в виду 1 эквивалент?

Стр. 69: «обнаружено, что оксоформа диамидов **34, 40-42** более стабильна (таблица 3), а наиболее энергетически выгодной формой в случае диамидов **35, 37, 38** и **43** является оксогидрокси форма.» Не понятно, что автор имел в виду. Обычно наиболее энергетически выгодная форма и является более стабильной.

Стр. 75: Снова две независимые от симметрии молекулы.

Стр. 84: «по принципу тесной ионной пары». Имелась в виду контактная ионная пара? Хотя на рисунке 31 соединение явно представляет собой разделённую ионную пару. Похоже, в ходе реакции происходит диспропорционирование $UO_2(NO_3)_2$ с образованием урансодержащих катионной и анионной частей. Следовало бы подробнее обсудить этот момент. В главе обсуждения результатов, посвященной комплексообразованию полученных лигандов нигде не приведены выходы для полученных металлокомплексов.

Стр. 87: «Оба полученных комплекса были выделены в виде порошков и изучены с помощью РСА». РСА порошковый или монокристалльный?

Обсуждение спектров ИК для полученных координационных соединений, к сожалению, носит случайный характер. Анализ величин смещения частоты валентных колебаний группы $C=O$ $\Delta\nu_{C=O}$ при переходе от свободных лигандов к комплексам в комбинации с данными РСА и ЯМР спектроскопии мог бы быть полезен для объяснения констант устойчивости комплексов.

Стр. 91: С чем связано изменение $\Delta\nu_{C=O}$ при переходе от одного лиганда к другому при координации на ион одного и того же лантаноида?

Таблицы с данными РСА приведены лишь для части соединений, тогда как сравнительный анализ полностью отсутствует даже для серии родственных соединений. Таблицы с описаниями рентгеноструктурных экспериментов в

Экспериментальной части также отсутствуют. Анализ данных РСА очень поверхностный, в лучшем случае указаны координационные числа.

Стр. 95; «валентной вибрации NH...». Речь идёт о валентных колебаниях аминогруппы? Там же: «Характерные полосы C=O-групп во всех ИК-спектрах комплексов смещаются в более длинноволновую область». О каких C=O идёт речь? Амидных или оксо?

Данные замечания обусловлены большим интересом к результатам проведенного исследования и не умаляют высокой оценки диссертации.

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

Официальный оппонент:

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)»

Трифонов Александр Анатольевич

13.02.2024г.

Контактные данные:

тел.: 8(499) 135-61-66, e-mail: trif@iomc.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 1.4.8. Химия элементоорганических соединений
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1,
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Тел.: 8(499) 135-61-66, e-mail: trif@iomc.ras.ru

Подпись Трифонова А.А. удостоверяю:

Ученый секретарь, к.х.н.

Е.Н. Гулакова

13.02.2024г