

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Петрова Валентина Станиславовича
на тему: «Линейные и макроциклические фенантролиндиамиды: синтез
и координационные свойства»
по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Диссертационная работа Петрова В.С. направлена на разработку селективных органических лигандов для извлечения минорных актиноидов из азотнокислых растворов, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива. В качестве объекта исследования выбран класс диамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (DAPhen), который сочетает устойчивость в кислых средах, высокую экстракционную способность и широкие возможности для варьирования структуры. Систематическое изучение влияния заместителей на координационные и экстракционные свойства является ключевым для направленного дизайна экстрагентов, что определяет **актуальность** представленной работы.

Диссертация имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение и список литературы (179 источников). Объем работы – 151 страница, иллюстрирована 151 рисунком и 17 таблицами.

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость. Литературный обзор (глава 2) демонстрирует глубокий анализ современного состояния химии фенантролиновых лигандов, методов их синтеза, экстракционных и координационных свойств. Автором убедительно обоснован выбор класса DAPhen. Особого внимания заслуживает систематизация данных по различным типам лигандов (фосфорсодержащие, ВТPhen, предорганизованные, несимметричные) и их сравнительный анализ, который четко показывает преимущества DAPhen. В главе 3 (обсуждение результатов) представлены результаты синтеза более 60 соединений, их структурная характеристика (включая РСА), изучение комплексообразования с нитратами лантаноидов и экстракционные исследования. Синтетическая часть работы включает разработку эффективных методов получения как линейных, так и макроциклических фенантролиндиамидов, в том числе с использованием Pd-

катализируемого цианирования и нуклеофильного ароматического замещения. Экспериментальная часть (глава 4) содержит детальные методики синтеза и аналитические данные, что подтверждает высокую достоверность результатов.

Научная новизна работы не вызывает сомнений. Впервые получены и выделены в индивидуальном виде диастереомеры арилпирролидиновых DАPhen (рацемические и мезо-формы), и на убедительных экспериментальных данных показано, что мезо-формы обладают на порядок более высокой экстракционной способностью по сравнению с рацематами. Это открытие имеет фундаментальное значение для понимания роли стереохимии в экстракционных процессах. Впервые синтезированы макроциклические фенантролиндиамиды с переменным размером полости (от 13 до 24 атомов в цикле), содержащие один или два фенантролиновых остова. Для этих макроциклов методом РСА и динамического светорассеяния изучены конформационные особенности и способность к самоагрегации. Разработаны 4,7-дицианозамещённые лиганды, которые, как показано квантово-химическими расчётами и экспериментально, обеспечивают высокую селективность разделения пары Am(III)/Cm(III) ($SF = 5-6$) при благоприятных коэффициентах распределения, что открывает перспективы для промышленного применения. Созданы лиганды, позволяющие эффективно извлекать Am(III) ($D_{Am} > 100$) на фоне полного ряда лантаноидов с рекордными факторами селективности $SF_{Am/Lu}$ до 639.

Достоверность полученных данных обеспечена применением комплекса современных физико-химических методов (ЯМР на ядрах 1H , ^{13}C , ^{19}F ; ИК-спектроскопия; УФ-вид спектроскопия; масс-спектрометрия высокого разрешения; рентгеноструктурный анализ монокристаллов), а также квантово-химических расчётов. Важно, что автор провёл не только экстракционные данные, но и изучил стехиометрию и строение образующихся комплексов как в твёрдом теле (РСА), так и в растворе (ЯМР- и УФ-титрование).

Практическая значимость работы заключается в создании библиотеки новых высокоэффективных лигандов для экстракционного разделения f -элементов. Предложенные 4,7-дицианопроизводные могут рассматриваться как основа для промышленной технологии разделения Am/Cm.

Разработанные мезо-формы арилпирролидиновых DAPhen обеспечивают групповую селективность по отношению к лантаноидам, что позволяет решить проблему соэкстракции РЗЭ при извлечении америция. Выявленные корреляции «структура – свойство» служат основой для целенаправленного дизайна экстрагентов с заданными характеристиками.

В целом, у меня нет каких-либо существенных замечаний по данной работе.

Цели и методология работы четко определены, поставленные задачи решены, и достоверность полученных результатов сомнения не вызывает. Следует особо отметить громадный объем проделанной автором экспериментальной работы. Синтез исходных соединений потребовал работы с загрузками порядка сотен грамм и нескольких литров реагентов, в то время как синтез координационных соединений и выделение некоторых лигандов проводилось в миллиграммовом масштабе. Успешное выполнение обоих типов экспериментов, требующих кардинально разного подхода, однозначно свидетельствует о высоком экспериментальном мастерстве автора работы. Основной текст работы (и автореферата) изложен хорошим литературным русским языком и содержит на удивление мало опечаток и неудачных терминов. В порядке дискуссии можно обратить внимание на следующие моменты:

1. На странице 13 и 58 текста диссертации автор использует термин «синтон», подразумевая исходное соединение для дальнейшей трансформации. Строго говоря, это неверное использование данного термина, синтон в ретросинтетическом анализе определяется как формальная частица или фрагмент, которому уже соответствуют реальные реагенты. Термины «прекурсор» или «исходное соединение» были бы здесь более уместны.
2. На схемах (рис.10, рис. 54) и в тексте, например, на стр. 36 и 46 используется то русское, то английское написание одних и тех же терминов, например PUREX/ПУРЕКС – процесс и т.д. Было бы правильно остановиться на каком-то одном написании по ходу всего текста, причем именно английское написание кажется мне в данном случае наиболее правильным.

3. Мне кажется, что роль большого разбавления в синтезе макроциклов стоило бы подчеркнуть. Конечно, если читатель доберется до экспериментальной части, он легко убедится в том, что на 1 ммоль вещества используется примерно 300 мл растворителя, но из текста обсуждения это не ясно, и вызывает вопросы, почему образуются именно циклические, а не линейные молекулы или их смеси.
4. Не совсем ясно, почему в ряду аминов, использовавшихся при синтезе DAPhen лигандов с алициклическими амидными заместителями (стр. 72 и дальше) появляется карбазол. Возникает ощущение, что должен быть 1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, однако из экспериментальной части следует, что использовался именно карбазол. Думаю, здесь автор мог бы дать краткие пояснения, почему был использован именно этот заместитель.
5. Все –таки в тексте удалось найти несколько опечаток:
стр.60 – «аналитичсекие» вместо аналитические, стр. 98 – русская буква «т» в слове Thermo, на стр. 135 в пункте 6 Заключения «разработаны диастереомерно чистые арилпирролидиновые...» очевидно пропущено «методы синтеза».

Однако все указанные замечания совершенно не влияют на высокое качество представленного диссертационного исследования и достоверность полученных результатов, и не снижают практическую и теоретическую значимость данной работы.

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 именно следующим ее направлениям: 1) выделение и очистка новых соединений; 7) выявления закономерностей типа «структура – свойство»; 10) исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений. Диссертация также соответствует 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 Петров Валентин Станиславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, высококвалифицированный ведущий научный сотрудник лаборатории «Молекулярная спектроскопия люминесцентных материалов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Тайдаков Илья Викторович

05.05.2026

Подпись Тайдакова И.В. заверяю.

Ученый секретарь ФИАН

К.ф.-м.н. Колобов А.В.

Контактные данные:

тел.: , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук»,

Лаборатория «Молекулярная спектроскопия люминесцентных материалов»

Тел.: +7 (499) 132-62-08; e-mail: tajdakoviv@lebedev.ru