

**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**

Диссертационное исследование Петрова В.С. посвящено актуальной задаче – разработке новых эффективных экстрагентов для разделения f-элементов (актининов и лантанинов) на основе диаминов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты. Работа направлена на установление фундаментальных закономерностей «структура лиганда – координационная химия – экстракционные свойства», что имеет ключевое значение для совершенствования технологий переработки отработавшего ядерного топлива. Актуальность темы не вызывает сомнений и обоснована необходимостью создания селективных и устойчивых экстрагентов для разделения америция, кюрия и лантанинов в кислых средах.

Диссертация построена традиционно: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение, список литературы (179 наименований). Объем работы составляет 151 страницу.

В литературном обзоре систематизированы подходы к синтезу различных классов фенантролиновых лигандов (ВТPhen, фосфорсодержащие, DАPhen, макроциклические, предорганизованные) и проанализированы их экстракционные свойства. Обзор написан критически, с четким выделением преимуществ и недостатков каждого класса, что логично подводит к выбору DАPhen в качестве основного объекта исследования. Особо стоит отметить качественное оформление обзора, включая подробные схемы и анализ координационной химии.

Научная новизна работы является безусловной. Впервые синтезированы и охарактеризованы индивидуальные диастереомеры (рацемические и мезо-формы) арилпирролидиновых DАPhen, и показано, что мезо-формы обладают на порядок более высокой экстракционной способностью. Это открытие имеет

фундаментальное значение для понимания роли хиральности в процессах жидкостной экстракции *f*-элементов. Впервые получены макроциклические фенантролиндиамиды с переменным размером цикла (от 13 до 24 членов). Продемонстрировано, что введение атомов хлора в 4,7-положения макроциклов критическим образом влияет на основность и конформационное равновесие, что, в свою очередь, определяет экстракционную способность. Предложены 4,7-дицианозамещённые лиганды, демонстрирующие рекордную селективность при разделении Am(III)/Cm(III) ($SF = 5-6$). Разработаны лиганды, позволяющие полностью подавить соэкстракцию лантаноидов при извлечении америция, что является значительным прогрессом по сравнению с известными аналогами.

К сильным сторонам работы следует отнести:

- синтез библиотеки из более чем 60 новых соединений;
- получение макроциклических DAPhen, демонстрирующих переключение механизма экстракции в щелочную/нейтральную область;
- автор приводит изображения спектров в обсуждение результатов, что безусловно облегчает понимание и увеличивает доверие к полученным результатам;
- автор показывает себя разносторонне подготовленным химиком, который умеет работать как с веществами в количестве десятков миллиграмм, так и сотни грамм;
- автор помнит про важность измерения температуры плавления для полученных продуктов, что облегчает понимание чистоты полученных соединений его последователями;
- автор детально изучает многие аспекты работы, например, структуру конформеров методом ЯМР при разных температурах. Так для соединения **45** отдельно рацемат и мезо-форму. Особо стоит отметить, что усилия, приложенные автором для разделения и отдельного исследования рацематов и мезо-форм, привели к достижению высокой эффективности мезо-формы.

Обсуждение результатов разбито на несколько крупных разделов: синтез линейных DAPhen с вариацией заместителей (4,7-положения, амидные фрагменты, в том числе хиральные), изучение их конформационного поведения (ЯМР, РСА), экстракционные свойства, а также синтез и исследование макроциклических DAPhen. Автор демонстрирует высокий методический уровень, используя комплекс современных физико-химических методов (ЯМР, РСА, УФ-титрование).

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в 12 научных статьях, опубликованных в международных журналах, включая *Separation and Purification Technology* и *Chemistry – A European Journal*. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Петровым В. С. синтетические методы могут быть с успехом использованы в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ), Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИРИХ СО РАН), а также в других научных коллективах.

Экспериментальная часть выполнена на высоком уровне, строение всех соединений подтверждено современными методами, для многих приведены данные РСА.

По содержанию диссертации имеются следующие замечания и вопросы:

1. В экспериментальной части отсутствуют какие-либо данные для соединений **17a**, **17b**, **17d**, **17e**, **17g**, **64a**, **64b**, **64c**, **64e**, **64f**, **18**, **20**, **27**, **14**, **13**, **42**. Нет данных ни о выходе, ни об агрегатном состоянии, ни о цвете,

нет аналитических данных. При этом указано, что аналитические данные находятся в хорошем соответствии с литературными.

2. Не указано происходит ли рацемизация или эпимеризация лигандов после использования их в качестве экстрагентов?
3. Автор пишет, что использование связей углерод-хлор является плохим выбором в связи с радиолизом таких связей в условиях экстракции. Зачем автор тогда специально синтезирует в конце диссертационного исследования лиганды **71-76**?
4. Для каких атомов в соединении **31** в спектре ^1H ЯМР наблюдается дублет с КССВ 9.7 Гц?
5. Выход комплексов лантаноидов зависит от чистоты, в том числе наличия растворителей и влаги воздуха. Поэтому стоило бы привести данные, которые подтвердили бы чистоту, например, элементный анализ.
6. На странице 64 автор делает важный вывод о том, что *«при низкой концентрации азотной кислоты в экстракционной системе (0.5M HNO_3) наиболее эффективен лиганд с электронодонорными бутокси-заместителями, а в высококислотных средах (6M HNO_3) – с электроноакцепторными»*. Стоило бы привести гипотезу с объяснением такой закономерности.
7. Также в экспериментальной части при описании получения комплексов стоило бы привести их формулы для облегчения понимания читателем. Также стоило указать получены ли комплексы из смеси или из чистых диастереомеров.
8. На странице 116 автор получает лиганды, которые могут быть смесь мезо-формы и рацемата, а могут быть чистыми соединениями, но не указывает это в названии продуктов **43-52**.
9. Поскольку автор в работе использует два ЯМР спектрометра с разной частотой, то в каждом спектре необходимо было указать частоту.

10. Автор указывает КССВ для сигналов типа мультиплет неустановленного расщепления. Например, соединения **3, 4, 16e**.
11. Для уширенных синглетов в ЯМР спектрах лучше указывать диапазон химических сдвигов.
12. Мультиплетность в ЯМР спектрах лучше всегда указывать в классическом варианте, например, дублет, и только потом писать AA'BB'.
13. На странице 103 автор пишет, что в качестве продукта получается слегка окрашенный порошок. В какой цвет окрашен этот порошок автор не указывает.
14. В масс-спектрах высокого разрешения, содержащих атом хлора лучше указывать для какого изотопа приводится расчет и результат.
15. В части описания ЯМР спектров автор приводит сигналы последовательно от большего к меньшему значению химических сдвигов, а в части – ровно наоборот.
16. В выводах (стр. 134) сказано о *«разработанных методах синтеза макроциклических фенантролиндиаминов, содержащих один или два фенантролиновых фрагмента»*. Следовало бы обсудить, будет ли проблема с растворимостью в реальных средах с азотной кислотой препятствовать возможности их использования в качестве экстрагентов, и видит ли автор какие-либо перспективы в использовании макроциклических фенантролиндиаминов, содержащих два фенантролиновых фрагмента, при введении заместителей, которые могут увеличить растворимость.

Ниже перечислены опечатки и стилистические погрешности, обнаруженные в тексте диссертации:

- В заявленных задачах исследования автор пишет: *«Получить первые примеры диастереомерно чистых диаминов»*. Непонятно, диаминов

какого типа предполагалось получить, и возле каких центров должна возникать такая диастереомерия?

- На странице 58 пропущен пробел между союзом «и» и словом «необратимостью».
- На странице 60 в слове «перспективный» пропущена буква «к».
- На странице 73, в таблице 4 вместо «выход», стоило написать «выход, %».
- Стр. 98, Экспериментальная часть: « ^1H , ^{13}C , и ^{19}F ЯМР-спектры были зарегистрированы на спектрометрах Agilent 400-MR» – лишняя запятая после « ^{13}C ».
- Стр. 112, синтез соединения 33: в формуле приведён выход 80% (9,47 г), но в тексте ранее (стр. 67) указан выход 81%. Следовало бы унифицировать.
- В тексте автореферата на странице 17 в таблице 6 допущена опечатка: вместо **47meso**, **49meso**, должно быть **45meso**, **47 meso**.

Вместе с тем, указанные замечания и опечатки носят в основном редакционный характер и не снижают высокой научной и практической значимости диссертационного исследования. 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,

Главный научный сотрудник лаборатории № 103 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Чусов Денис Александрович

28.04.2026

Контактные данные:

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

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

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел: +74991359291; e-mail: chusov@ineos.ac.ru

Подпись главного научного сотрудника лаборатории № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН Чусова Д.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.