

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Еникеевой Камилы Руслановны
«Диалкилфосфорилпиридины и –хинолины и их комплексы с некоторыми
3d- и 4f-металлами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Еникеевой К. Р. выполнена в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр Казанский научный центр РАН» и посвящена разработке новых удобных методов синтеза диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов с высокими выходами, получению комплексов некоторых переходных металлов и лантаноидов на их основе, а также изучению каталитических, фотофизических и цитотоксических свойств вновь синтезированных координационных соединений. Известно, что третичные фосфиноксиды, содержащие в качестве заместителей гетероароматические фрагменты, например, пиридилные или хинолильные, представляют собой гибридные N,O-лиганды. Благодаря наличию двух координирующих центров различной природы такие лиганды способны к комплексообразованию с большинством ионов металлов, образуя соединения, обладающие потенциалом применения в катализе, медицинской химии и фотоэлектрических материалах. Однако, несмотря на практическую ценность как самих фосфорильных N,O-лигандов, так и комплексов на их основе, количество удобных методов синтеза функционализированных фосфиноксидов и их комплексов немногочисленно, что подчеркивает актуальность темы Еникеевой К. Р.

К наиболее значимым результатам, достигнутым в ходе выполнения соискателем диссертационной работы, следует отнести разработку удобных методов синтеза новых пиридил- и хинолилсодержащих фосфиноксидов циклического и ациклического строения с более высокими выходами по сравнению с известными к настоящему времени методиками. При этом, данные лиганды обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к 3d- и 4f- элементами, демонстрируя перспективность практического применения данных фосфиноксидов в качестве экстрагентов ионов лантаноидов и актиноидов из отработанного радиоактивного топлива.

Диссертационная работа представляет собой цельный обоснованный материал с грамотно поставленной задачей и экспериментальным её решением. Использование современных физико-химических методов и грамотная интерпретация полученных с их помощью данных определяет достоверность результатов и сделанных автором выводов. Высокий уровень диссертационной работы подтверждается опубликованием полученных результатов в шести статьях в профильных российских и международных журналах, а также

представлением результатов настоящей работы на международных и всероссийских конференциях.

Тем не менее, по тексту автореферата возникли некоторые замечания и вопросы, которые приведены ниже:

1) Схема 7 (страница 11) вводит в некоторое заблуждение. Действительно, соединение **19** превращается в **22**, но тогда согласно схеме комплекс **20** превращается в **21**, содержащий в своём отличие от **20** лиганды. Данную схему необходимо было изобразить детальнее во избежание некорректного восприятия;

2) По какой причине при использовании лиганда **10** не образуется комплекса, аналогичного **19** (схема 7)?

3) При использовании лиганда **9** сначала образуется **19**, затем из него **22**. Возможно ли подобрать условия, чтобы сразу получился **22**? Какова роль растворителя при трансформации **19** в **22**? Не образуется ли в синтезе **19** (согласно схеме 7) смеси продуктов **19** и **22**? Если да, то как влияют условия реакции на их соотношение?

4) На странице 13 соискатель акцентирует важность влияния природы противоиона на структуру образующихся комплексов. Что автор подразумевает под термином «природа» – полярность, объем, энергия комплексообразования? Кроме того, согласно экспериментальным данным, наблюдается некоторое противоречие - в случае более объемных лигандов (как фосфорсодержащих, так и выступающих в роли противоиона) координационное число металлоцентров в комплексах выше, чем в случае менее объемных.

5) На схеме 12 (страница 14) изображенный комплекс **41** является шестикоординационным, в то время как структура (рис. 12) представляет собой квадратную пирамиду (КЧ = 5). Кроме того, проводилась ли оценка геометрического индекса (τ_5 параметр) для лигандного окружения иона меди в соединениях **39-41**, чтобы выполнить отнесение к тригонально-бипирамидальной или квадратно-пирамидальной геометрии?

6) На схеме 16 (страница 16) комплекс **49** изображен в виде октаэдра. В тексте также акцентируется на этом внимание, причем данный вывод о геометрическом окружении иона марганца в **49** базируется только на основании данных MALDI и ИК-спектроскопии. Разумеется, на основании данных MALDI, определив состав соединения, можно предположить то или иное геометрическое строение комплекса, однако в данном случае осколочный ион $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ не соответствует составу **49**, изображенного на схеме 16 (2 молекулы H_2O , а не 4).

7) На схеме 20 (страница 18) взаимодействие лиганда **11** с YbI_2 сопровождается изменением степени окисления как иттербия, так и йодид-иона. Какое соединение выступает в роли окислителя и каков состав восстановленного продукта?

Несмотря на некоторый принципиальный характер сделанных замечаний, они не портят общее положительное впечатление от работы.

Таким образом, представленная диссертационная работа Еникеевой К. Р. «Диалкилфосфорилпиридины и –хинолины и их комплексы с некоторыми 3d- и 4f-металлами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для современной химии. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор достойна присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессор РАН

Скатова Александра Анатольевна
24 мая 2023 г.

Зав. лабораторией лиганд-промотируемых реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
e-mail: skatova@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru>

Кандидат химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Москалев Михаил Владимирович
24 мая 2023 г.

Старший научный сотрудник лаборатории лиганд-промотируемых реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
e-mail: moskalevmv@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru>

Подписи Скатовой А.А. и Москалева М.В.
заверяю. Начальник отдела кадров

Муравьева Е.В.