

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д **022.004.02**

по химическим наукам на базе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

по диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25 июня 2020 г., протокол № 13

о присуждении Мусиной Эльвире Ильгизовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация **«Макроциклические аминотилфосфины: синтез, динамическое поведение и координационные свойства»** по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений принята к защите 20 марта 2020 года, протокол № 9, диссертационным советом Д **022.004.02**, действующим на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН), 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Мусина Эльвира Ильгизовна**, 1972 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Фосфорсодержащие оксаборацикланы» по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений защитила в 1997 г. в диссертационном совете К 053.29.02 в Казанском государственном университете. С 1997 г. по 2003 г. Мусина Э.И. работала младшим научным сотрудником, затем научным сотрудником лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова. В период с 2003 по 2009 год работала ведущим инженером в центральной лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез». С 2009 года работала старшим научным сотрудником

лаборатории металлоорганических и координационных соединений, а с 2019 года и по настоящее время – лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. В 2013 году получила звание доцента по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений.

Диссертация **выполнена** в лаборатории металлоорганических и координационных соединений, а затем в выделившейся из нее лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор, руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Карасик Андрей Анатольевич.

Официальные оппоненты:

Федюшкин Игорь Леонидович, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Конченко Сергей Николаевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Нечаев Михаил Сергеевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», г. Москва

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова** Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном

заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории химии координационных полиядерных соединений **Сидоровым Алексеем Анатольевичем**, указала, что диссертационная работа Мусиной Э.И. является завершённой научно-квалификационной работой, содержащей значимые для теории и практики положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к докторским диссертациям, а Мусина Эльвира Ильгизовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследования по диссертационной работе и областью научных интересов данных работников образовательных и научных организаций, а именно: разработкой методов синтеза новых элементоорганических соединений, исследованиями физических и химических свойств элементоорганических соединений, а также синтезом и исследованием свойств комплексов переходных металлов.

На автореферат диссертации поступило **10** отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- д.х.н., профессора РАН Скатовой Александры Анатольевны (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород); отзыв без замечаний;
- д.х.н., академика РАН Кукушкина Вадима Юрьевича (Санкт-Петербургский государственный университет); отзыв без замечаний;
- д.х.н. Артемьева Александра Викторовича (Институт неорганической

- химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск); отзыв без замечаний;
- д.х.н., профессора Вацадзе Сергея Зурабовича (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова); отзыв без замечаний;
 - д.х.н., профессора Стойкова Ивана Ивановича (Казанский (Приволжский) федеральный университет); в качестве замечаний отмечено отсутствие описания физических методов, используемых для доказательства образования динамических систем в результате реакции конденсации 1,п-бис(R)фосфиноалканов с формальдегидом и первичными аминами, а также количественных параметров, с помощью которых оценивались эти динамические системы;
 - д.х.н. Корнева Александра Николаевича (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород); отзыв без замечаний;
 - д.х.н., профессора РАН Белковой Наталии Викторовны (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва); в качестве замечаний отмечено отсутствие объяснения ускорения превращений аминотилфосфинов при добавлении кислоты и каталитических количеств $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{BF}_4)_2$, а также объяснения эффекта растворителя в реакции конденсации бис(фенилфосфино)-метана или -этана, формальдегида и первичных аминов;
 - д.х.н., доцента Гавриловой Елены Леонидовны (Казанский национальный исследовательский технологический университет»); отзыв без замечаний;
 - к.х.н. Шестопалова Михаила Александровича и к.х.н. Воротникова Юрия Андреевича (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск); отзыв без замечаний;
 - д.х.н., профессора Верещагиной Яны Александровны (Казанский

(Приволжский) федеральный университет); отзыв без замечаний.

По теме диссертации соискателем опубликована 31 статья и три главы в монографиях, все – в научных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Наиболее значимые работы:

1. **Musina, E.** Self-assembly of chiral 1,8-diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes via dynamic transformation of 7- and 14-membered aminomethylphosphines / E. Musina, T. Wittmann, Sh. Latypov, S. Kondrashova, P. Lönnecke, I. Litvinov, E. Hey-Hawkins, A. Karasik // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2019. - №26. – P.3053–3060.
2. Nikolaeva, Yu. A. The first representatives of tetranuclear gold(I) complexes of P,N-containing cyclophanes / Yu.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, A.A. Khafizov, I.D. Strel'nik, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, I.A. Litvinov, **E.I. Musina**, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton. Trans.* – 2018. – Vol.47. - №23. – P.7715-7720
3. **Musina, E.I.** Chiral [16]-ane P₄N₂ macrocycles: stereoselective synthesis and unexpected intermolecular exchange of endocyclic fragments / E.I. Musina, R.N. Naumov, K.B. Kanunnikov, A.B. Dobrynin, S. Gomez-Ruiz, P. Loennecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* - 2018. – Vol.47. - №47. – P.16977–16984.
4. **Musina, E.I.** Macrocyclic tetrakis-phosphines and their copper(I) complexes / E.I. Musina, T.I. Wittmann, A.B. Dobrynin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Pure Appl. Chem.* – 2017. – Vol.89. - №3. – P.331–339
5. **Musina, E.I.** Synthesis and unique reversible splitting of 14-membered cyclic aminomethylphosphines on to 7-membered heterocycles / E.I. Musina, T.I. Fesenko, I.D. Strel'nik, F.M. Polyancev, Sh.K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin // *Dalton Trans.* - 2015. – Vol.44. – №30. – P.13565-13572.
6. **Musina, E.I.** Synthesis and Stereoselective Interconversion of Chiral 1-Aza-3,6-diphosphaheptanes / E.I. Musina, A.A. Karasik, A.S. Balueva, I.D. Strel'nik, T.I. Fesenko, A.B. Dobrynin, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, O.N.

Kataeva, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2012. - №11. - P.1857–1866.

Диссертационный совет отмечает, что соискателем развито направление химии элементоорганических соединений, связанное с созданием новой методологии селективного синтеза и стратегии использования в координационной химии нового поколения макроциклических полифосфинов на основе принципов динамической ковалентной химии, при этом:

- **разработана** общая методология стереоселективного синтеза макроциклов различного строения и размера (корандов и циклофанов), содержащих аминометилфосфиновые фрагменты, основанная на динамической ковалентной самосборке в системе Р-Н фосфин или бис-фосфин - формальдегид - N-N-амин или диамин;
- **установлены** закономерности формирования одного изомера макроциклических P_4N_2 корандов в зависимости от длины алкиленового мостика в исходном дифосфине и конформации этого р-фрагмента в конечном продукте;
- **установлено**, что в растворах циклические и макроциклические аминометилфосфины существуют в виде динамической системы взаимопревращающихся стереоизомеров и циклов меньшего размера; и **продемонстрирована** принципиальная возможность управления этой системой за счет образования устойчивых комплексов с ионами переходных металлов;
- **разработаны** методы селективного синтеза моно-, би- и тетраядерных комплексов 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных макроциклических диазатетрафосфациклоалканов и 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов, содержащих циклические диазадифосфациклооктановые фрагменты, с переходными металлами с отличающимися координационными числами и геометрией координационного полиэдра (Cu(I), Au(I), Ni(II), Pt(II), Co(II), Fe(II), W(0), Mo(0));

- **установлено**, что структуру комплексов с P,N-циклофанами определяют как природа иона металла, так и количество и подвижность полиариленовых фрагментов, влияющих на способность диазидифосфациклооктановых фрагментов изменять конформацию в результате комплексообразования;
- **предложен** новый экспериментальный протокол синтеза металлокомплексов, основанный на постепенном добавлении металл-комплексообразователя к динамической системе циклических аминометилфосфиновых лигандов, приводящем к количественному стерео- и региоселективному превращению лиганда и образованию единственного продукта.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **получена** фундаментальная информация о методах синтеза, химическом поведении и комплексообразующих свойствах макроциклических полифосфиновых P,N-лигандов различного пространственного строения;
- **разработаны** методы синтеза и выделения макроциклических корандов и циклофанов, основанные на реакциях конденсации в системах P-N фосфин или бис-фосфин - формальдегид - N-N-амин или диамин;
- **выявлено**, что селективность образования и выхода P,N-циклофанов зависит от длины спейсера в исходном диамине и природы заместителя у атома фосфора исходного первичного амина;
- **выявлено**, что селективность выделения макроциклических диазатетрафосфациклоалканов увеличивается с ростом числа метиленовых фрагментов между атомами фосфора в исходном бис-(R)фосфино)алкане (с 2 до 6) и с ростом основности первичного амина;
- **обнаружена** способность 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных P₄N₂-корандов превращаться в растворах в циклы вдвое меньшего размера и/или другие стереоизомеры;
- **предложен** механизм превращений макроциклических аминометилфосфинов, основанный на протон-индуцированном разрыве C-

N-связи с образованием метиленфосфониевого катиона, и последующей внутри- или межмолекулярной нуклеофильной атакой аминогруппы на его атом углерода;

- **выявлены** особенности комплексообразования макроциклических аминометилфосфиновых лигандов по отношению к различным переходным металлам.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработанные** методы синтеза макроциклических корандов и циклофанов являются **универсальными**, что позволяет осуществлять целенаправленный синтез макроциклических P,N-лигандов заданного строения и функциональности;
- полученные данные о структуре макроциклических P_4N_2 корандов в кристаллах и растворах могут **служить основой** для прогнозирования и установления структуры других алициклических полифосфиновых лигандов;
- данные о химических, в том числе комплексообразующих, свойствах полученных макроциклических соединений определяют **перспективы** целенаправленного синтеза металлокомплексов с каталитическими, люминесцентными и другими практически полезными свойствами;
- обнаруженная уникальная способность 14- и 16-членных макроциклических аминометилфосфинов превращаться в циклы вдвое меньшего размера, является **новым методом** получения каталитически активных комплексов со среднециклическими дифосфиновыми лигандами, недоступными при использовании классического способа.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы и полностью подтверждены результатами экспериментальных исследований, в том числе данными, полученными в других ведущих

исследовательских группах, работающих в области координационной химии и химии макроциклических соединений.

Личный вклад соискателя состоит в постановке и решении поставленных задач. Исследования, описанные в диссертации, спланированы, осуществлены и оформлены в виде публикаций непосредственно автором. Экспериментальные работы проведены автором, студентами и аспирантами под непосредственным руководством соискателя. Диссертантом лично проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы.

На заседании 25 июня 2020 года диссертационным советом сделан вывод, что полученные в рамках данной диссертационной работы результаты и сформулированные на их основе выводы и положения, выносимые на защиту, являются крупным научным достижением в химии элементоорганических соединений, которое заключается в создании научных основ управления динамической системой, формируемой при взаимодействии Р-Н-фосфинов, формальдегида и N-N-аминов, для разработки методов селективного синтеза макроциклических полифосфинов и их металлокомплексов. Диссертация излагает решение всех поставленных задач и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждает концептуальность основной идейной линии и логическую взаимосвязь выводов.

Диссертационная работа соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, и диссертационный совет принял решение – присудить Мусиной Э.И. ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **22** человек, из них **6** докторов наук по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 27

человек, входящих в состав совета, проголосовали за – **22**, против – **нет**,
недействительных бюллетеней – **нет**.

Председатель диссертационного совета,

академик РАН

Синяшин Олег Герольдович

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук

Торопчина Асия Васильевна

25.06.2020