

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской  
академии наук»

Диссертация Мусиной Эльвиры Ильгизовны «Макроциклические аминотетрафосфины: синтез, динамическое поведение и координационные свойства» выполнена в лаборатории металлоорганических и координационных соединений, а затем в выделившейся из нее лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Мусина Э.И. являлась старшим научным сотрудником ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, где работает по настоящее время.

В 1994 году она окончила Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина по специальности «Химия».

В 1997 году окончила аспирантуру ИОФХ им.А.Е. Арбузова и успешно защитила диссертацию «Фосфорсодержащие оксаборацикланы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, под руководством д.х.н. Никонова Г.Н. 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 – лаборатории фосфорорганических лигандов. В 2013 году получила звание доцента по специальности «химия элементоорганических соединений».

Научный консультант – д.х.н., профессор Карасик Андрей Анатольевич является руководителем ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и возглавляет лабораторию фосфорорганических лигандов.

Диссертация Мусиной Э.И. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 2 от 14.02.2020). На заседании присутствовали 64 чел., в т.ч. члены диссертационного совета Д 022.004.02 и Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН: академик РАН, д.х.н., проф. Синяшин О.Г.; д.х.н., проф. Карасик А.А.; д.х.н. проф. Мамедов В.А., д.х.н. проф. Бредихин А.А., д.х.н. доцент Бредихина З.А., д.х.н., проф. Бурилов А.Р.; д.х.н., проф. Катаев В.Е., д.х.н. Балакина М.Ю., д.х.н., доцент Мустафина А.Р., д.х.н., проф. Литвинов И.А.; д.х.н., проф. Коваленко В.И., д.х.н. Калинин А.А.; д.х.н. Хаматгалимов А.Р.; д.х.н., проф. Пудовик М.А.; д.х.н., проф. Кацюба С.А., д.х.н., доцент Романова И.П., д.х.н., доцент Милюков В.А., д.х.н. Янилкин В.В., д.х.н. Газизов А.С.; к.х.н. Бабаев В.М.; к.х.н. Торопчина А.В., а также другие сотрудники.

**При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:**

Д.х.н. Синяшин О.Г.: каковы различия в терминах «ковалентная самосборка» и «динамическая ковалентная химия»?

Д.х.н. Бурилов А.Р.: каковы различия в химии каликсаренов, в частности химии резорцинольных производных, и химии макроциклических соединений, представленных в вашей работе? Что такое ковалентная самосборка?

Слайд 27: откуда берется протон в предлагаемом механизме превращений? Является ли система энергетически устойчивой? Что будет, если будет много воды? На что могут распадаться ваши продукты?

Д.х.н. Пудовик М.А.: к названию работы: где проходит раздел между понятиями «циклическое» и «макроциклическое» соединение. Какие циклы впервые получены в вашей работе? Были ли случаи, когда атом азота выступал в ваших соединениях в качестве координационного центра? Что известно из литературы по координационным свойствам соединений, где атом фосфора заменен на углерод или азот?

Д.х.н. Бредихин А.А.: У вас имеются примеры (слайд 22), когда один стереоизомер переходит в другой. Квантово-химические расчеты не соответствуют этим переходам.

Д.х.н. Янилкин В.В.: Слайд 22 – за счет чего происходит выигрыш в энергии в макроциклах?

Д.х.н. Милюков В.А.: По вашим данным 18-членный цикл не переходит в 9-членный, а 16-членный цикл – переходит. При этом квантово-химические расчеты показывают схожую картину. Насколько достоверны эти расчеты?

Д.х.н. Бурилов А.Р.: Вопрос касается металлокомплексов. Что самое главное при образовании комплексов? Факторы и закономерности образования комплексов.

Влияет ли металл на динамический процесс? Является ли металл катализатором или просто встраивается в молекулу лиганда? Могут ли в ваших системах присутствовать протонодоноры?

Д.х.н. Мамедов В.А.: Разрушали ли вы макроциклы целенаправленно? Можно ли целенаправленно получить 7-членные циклы? Каковы выходы ваших соединений? На слайде 17, каков выход соединения с пиридин-2-ильным заместителем? Почему он ниже, чем в случае фенильного заместителя? Получали ли соединения с пиридин-3-ильным заместителем?

Д.х.н. Калинин А.А.: Можно ли получать макроциклы большего размера? Есть ли предел их получению?

Д.х.н. Бредихина З.А.: Каково влияние температуры на динамические процессы? Возможны ли переходы в твердой фазе или после плавления? Поскольку вы имеете дело с лабильными системами – какова область применения ваших циклов, перспективы?

К.х.н. Татаринев Д.А.: Оценивали ли вы реакционную способность ваших макроциклов по отношению к электрофильным реагентам?

Д.х.н. Бурилов А.Р.: сформулируйте цель вашей работы.

Д.х.н. Романова И.П.: число ваших публикаций по теме работы?

На поставленные вопросы соискатель дала исчерпывающие ответы.

**С рецензией на работу выступил д.х.н. доц. Милюков В.А.** Рецензия положительная.

Производные трехвалентного фосфора и их металлокомплексы нашли широкое применение в качестве катализаторов органических реакций. При этом наибольшее распространение получили линейные и циклические фосфины. Макроциклические соединения трехвалентного фосфора изучены значительно более слабо, хотя подобные системы могут обладать рядом практически значимых свойств и найти широкое применение в качестве рецепторов, молекулярных контейнеров и реакторов. Причина меньшего распространения макроциклических фосфинов заключается в их трудоемком синтезе, приводящем, как правило, к образованию значительного количества олигомерных побочных продуктов. В связи с этим, диссертационная работа Мусиной Э.И., посвященная поиску методов синтеза полифосфорных макроциклов и их производных, в том числе металлокомплексов, с использованием в качестве основного подхода принципов динамической ковалентной химии, хорошо апробированных для синтеза различных макрогетероциклических соединений, содержащих в качестве донорных центров атомы кислорода, азота или серы, является **актуальной**.

Диссертационная работа Мусиной Э.И. изложена на 391 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 145 схем, 90 рисунков и состоит из оглавления, списка условных сокращений, введения, литературного обзора,

обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы, содержащего 335 библиографических источника.

В ходе выполнения работы автором получен ряд значимых результатов, имеющих важное значение для химии элементоорганических соединений в целом и органической химии фосфора в частности. Так, автором впервые обобщены и сформулированы научные основы управления динамической системой, образующейся при взаимодействии первичных или вторичных Р-Н-фосфинов, формальдегида и N-Н-аминов для селективного синтеза макроциклических полифосфинов. Для этого автором были изучены реакции конденсации в системах «бис-фосфин с вторичными фосфиногруппами – формальдегид – первичный амин» и «первичный фосфин – формальдегид – бис-амин с первичными аминогруппами» и разработаны методы синтеза (14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных корандов и 28-, 36- и 46-членных циклофанов. Далее было исследовано поведение макроциклических аминотилфосфиновых корандов и их производных в растворах и установлены факторы, влияющие на их динамическое поведение. Затем были разработаны методы синтеза комплексов макроциклических аминотилфосфинов (корандов и циклофанов) с мягкими переходными металлами с определенными координационными числами и геометрией координационного полиэдра (Cu(I), Au(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II), W(0), Mo(0), Co(II), Fe(II) и выявлены закономерности образования комплексов в зависимости от динамического поведения лигандов.

**Научная новизна** работы заключается в разработке общей методологии селективного синтеза макроциклов различного строения (корандов и циклофанов), содержащих аминотилфосфиновые фрагменты, основанной на ковалентной самосборке в реакциях конденсации в системах Р-Н фосфин или бис-фосфин – формальдегид и N-Н-амин или диамин, что позволило осуществить синтез ряда ранее неизвестных 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных Р,N-содержащих корандов и существенно расширить ряд известных 28-, 36 и 38-членных циклофанов, содержащих диазидифосфациклооктановые фрагменты, а также осуществить синтез первых представителей нового класса 46-членных Р,N-содержащих циклофанов.

Автором впервые показано, что в растворах циклические и макроциклические аминотилфосфины существуют в виде динамической системы взаимопревращающихся стереоизомеров и циклов меньшего размера и установлено, что скорость достижения равновесия увеличивается в присутствии кислот и солей переходных металлов. Детальное исследование механизма превращений показало, что имеет место протон-индуцированный разрыв С-N-связи с образованием метиленфосфониевого катиона, с последующей внутри- или межмолекулярной нуклеофильной атакой атома углерода аминогруппой.

Мусиной Э.И. разработаны удобные методы синтеза координационных соединений с эндо- и экзоциклическим расположением ионов металла на основе 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов, содержащих диазидифосфациклооктановые фрагменты, и установлено, что на структуру образующегося комплекса влияет природа металл-иона и количество и подвижность фановых фрагментов, которые

определяют способность диазидифосфациклооктанов изменять конформацию в результате комплексообразования. В свою очередь, в результате комплексообразования циклофановый каркас способен изменять свою конформацию в зависимости от металл-иона. Впервые продемонстрирована способность иона металла «выбирать» наиболее предпочтительный лиганд из динамической системы, а также способность аминотилфосфиновых лигандов «подстраиваться» под геометрию, требуемую ионом металла, что позволяет отнести последние к категории «умных» лигандов, способных образовывать комплексы заданной структуры.

Работа имеет высокую **теоретическую и практическую значимость**. Разработанные методы синтеза макроциклических корандов и циклофанов являются универсальными и позволяют расширять и дополнять ряды макроциклических P,N-лигандов как за счет изменения размера цикла, так и за счет вариации заместителей при гетероатомах, тем самым придавая лигандам и их производным практически полезные свойства. Введение дополнительных периферийных донорных и основных центров в макроциклические аминотилфосфины расширит их координационные возможности, и позволит конструировать на их основе системы, обладающие практически полезными каталитическими и люминесцентными свойствами. Полученная информация о структуре, конформации и конфигурации тетрафосфиновых лигандов является общей для полифосфиновых алициклических макроциклических лигандов, и позволяет предсказывать структуру и свойства других лигандов. Данные о химических свойствах фосфиногрупп в полученных макроциклических соединениях, включая комплексообразующие, также могут быть применимы для модификации как самих лигандов, так и для синтеза новых металлокомплексов с другими ионами переходных металлов. Обнаруженная уникальная способность 14- и 16-членных макроциклических аминотилфосфинов превращаться в циклы вдвое меньшего размера, является основой для синтеза комплексов каталитически активных металлов со среднециклическими дифосфиновыми лигандами, недоступными классическим способом.

Полученные результаты являются **достоверными**. Все новые соединения надежно охарактеризованы набором спектральных данных, включая спектроскопию ЯМР, ИК-спектроскопию, состав подтвержден данными элементного анализа, масс-спектроскопией высокого разрешения. Структура большинства новых соединений была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Результаты научной работы отражены в 31 статье, опубликованной в профильных российских и международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и включенной в системы цитирования Web of Science, Scopus и РИНЦ, и главах в трех монографиях. Работа прошла апробацию на большом количестве международных и всероссийских конференций.

По диссертации имеются следующие **замечания и предложения**:

1. Литературный обзор, приведенный в первой главе диссертации, необходимо привести в соответствии с логикой изложения, уделив особое внимание методам синтеза свободных макроциклических полифосфинов.
2. Поскольку автор оперирует термином «динамическая ковалентная химия» и по тексту диссертации неоднократно отмечает, что полученные соединения являются продуктами термодинамического контроля реакции, то необходимо проведение квантово-химических расчетов, подтверждающих образование именно термодинамически выгодных макроциклов.
3. Автором получен обширный материал, относительно синтеза разнообразных макроциклических фосфинов, а также комплексов переходных металлов на их основе. Несмотря на то, что автор неоднократно отмечает значимость подобных соединений для гомогенного катализа, в работе отсутствует информация о практическом применении полученных соединений. Это, несомненно, можно отнести к значительным недостаткам данной работы.

Вместе с тем, несмотря на имеющиеся недостатки, диссертационная работа Мусиной Эльвиры Ильгизовны «Макроциклические аминотетрафосфины: синтез, динамическое поведение и координационные свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08–химия элементоорганических соединений, отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ.

**С поддержкой работы выступили:** академик РАН, д.х.н. Синяшин О.Г., д.х.н., проф. Бурилов А.Р., д.х.н., профессор Карасик А.А. В их выступлениях было отмечено, что диссертационная работа выполнена на высоком уровне, имеет законченный вид, актуальна и соответствует основным требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, а именно: научной новизной, достоверностью результатов и научной значимостью, положительно был отмечен подготовленный доклад.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

**Работа актуальна.** Химия макрогетероциклических соединений сформировалась в течение последних десятилетий на стыке координационной и органической химии после открытия Педерсеном уникальных свойств краун-эфиров. Способность макрогетероциклических соединений селективно связывать, разделять и переносить катионы легла в основу их применения в качестве высокоселективных рецепторов, молекулярных контейнеров и реакторов, а также каталитических систем. Другими ценными свойствами макрогетероциклических соединений является их способность повышать растворимость неорганических солей в органических растворителях, и «освобождать» реакционноспособный анион, что позволило использовать макрогетероциклические соединения в органическом и

неорганическом синтезе, биохимии и биофизике, медицине, химии полимеров и др. Введение гетероатомов (кислород, азот, сера, фосфор) в макроциклический скелет ограничивает конформационную свободу донорных центров и организует их для специфического связывания ионов металла. Селективность связывания макроциклами ионов различных металлов может регулироваться типом, числом и положением гетероатомов в кольце, размером цикла, а также наличием функциональных групп в кольце и на его периферии. С этой точки зрения особый интерес представляют макроциклы, содержащие в основном скелете молекулы атомы трехвалентного фосфора. В отличие от наиболее распространенных макрогетероциклов с «жесткими» O- и N-донорными центрами, P-содержащие макроциклы способны связывать «мягкие» катионы, в частности ионы переходных металлов, поскольку атомы фосфора являются «мягкими» донорными центрами. Такое связывание может сопровождаться дополнительными взаимодействиями металлических центров с различными фрагментами макроцикла. Более того, в катализируемых макроциклическими комплексами процессах также возможно взаимодействие макроциклического остова с органическими субстратами, что может благоприятствовать их стереоселективности.

В то же время, несмотря на высокий потенциал макроциклических полифосфинов, их применение достаточно ограничено, главным образом, из-за синтетической труднодоступности и способности образовывать смеси стереоизомеров, обусловленной высоким барьером инверсии атома фосфора. С этой точки зрения **актуальным** является поиск новых методов синтеза полифосфорных макроциклов и их производных и изучение влияния внешних факторов на стабильность полученных соединений.

Достаточно легкий доступ к макроциклическим, ковалентным каркасным соединениям, полимерам обеспечивает динамическая ковалентная химия (ДКХ). Основным принципом ДКХ является обратимый разрыв и образование ковалентных связей, при которых за счет способности к взаимопревращениям компонентов, равновесная система достигает термодинамического минимума. Таким образом, ДКХ сочетает в себе возможности «коррекции ошибок», справедливой для супрамолекулярной химии, и прочность ковалентного связывания. В настоящее время уделяется значительное внимание развитию органической динамической ковалентной химии, обоснованию ее принципов, поиску реакций, удовлетворяющих требованиям ДКХ, способам управления динамической системой для получения целевых продуктов, поскольку именно она открывает возможности для конструирования структурно-сложных молекул. В то же время, химия фосфорорганических соединений, несмотря на многообразие и большое количество обратимых реакций, которые могут соответствовать требованиям ДКХ, с этой точки зрения представлена единичными примерами. Один из основных подходов к синтезу макроциклических соединений в рамках органической динамической ковалентной химии основан на реакциях, сопровождающихся образованием или обменом C-N-связи, частным случаем

которых является конденсация Манниха. Фосфорорганический вариант конденсации Манниха - аминометилирование первичных и вторичных фосфинов включает в себя образование лабильных Р-С и С-N-связей и может быть рассмотрен как метод получения макроциклических полифосфинов. Поиск условий, позволяющих создавать многокомпонентную динамическую систему и управлять ею с целью селективного получения только одного продукта, является актуальной задачей, определяющей возможности дальнейшего применения фосфорорганических динамических систем в целом. Все вышесказанное определяет актуальность проведенного исследования и его научную значимость.

**Научная новизна работы** заключается в том, что в ней впервые разработана общая методология селективного синтеза макроциклов различного строения (корандов и циклофанов), содержащих аминометилфосфиновые фрагменты, основанная на динамической ковалентной самосборке в реакциях конденсации в системах Р-Н фосфин или бис-фосфин – формальдегид – N-N-амин или диамин. Вышеуказанные реакции относятся к динамической ковалентной химии и формируют динамическую систему взаимопревращающихся гетероциклических и макроциклических аминометилфосфинов, из которой стереоселективно с высокими выходами выделяется только один тип соединений.

Расширен ряд известных 28-, 36 и 38-членных циклофанов, содержащих диазидифосфациклооктановые фрагменты, за счет синтеза новых представителей 28- и 36-членных циклофанов с экзоциклическими пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора, а также осуществлен синтез представителей нового класса 46-членных Р,N-содержащих циклофанов, содержащих большее количество фановых фрагментов. Выявлено ограничение, связанное со структурой исходного диамина, для процессов ковалентной самосборки макроциклов при конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин – формальдегид - диамин.

Впервые разработан метод селективного синтеза 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных Р,N-содержащих корандов на основе взаимодействия в системе «бис(R)фосфино)алкан- - формальдегид – первичный амин» и обозначены условия образования и выделения макроциклов из динамической системы.

Впервые показано, что в растворах циклические и макроциклические аминометилфосфины существуют в виде динамической системы взаимопревращающихся стереоизомеров и циклов меньшего размера. Скорость установления равновесия увеличивается в присутствии кислот и солей переходных металлов. Впервые показано, что процессы реорганизации макроциклических аминометилфосфинов (стереоизомеризация, обмен радикалами при атомах азота, обратимое превращение в средние циклы) связаны с лабильностью Р-CH<sub>2</sub>-N-фрагмента и предложен механизм превращений, основанный на протон-индуцированном разрыве С-N-связи с образованием метиленфосфониевого катиона, с последующей внутри- или межмолекулярной нуклеофильной атакой атома углерода аминогруппой.



Разработаны методы синтеза комплексов переходных металлов на основе разных стереоизомеров 14-, 16-, 18- и 20-членных макроциклических фосфинов и продемонстрирована способность иона металла «выбирать» наиболее предпочтительный лиганд из динамической системы, а также способность аминотилфосфиновых лигандов «подстраиваться» под геометрию, требуемую ионом металла, что позволяет отнести последние к категории «умных» лигандов, способных образовывать комплексы заданной структуры.

Разработаны методы синтеза координационных соединений с эндо- и экзоциклическим расположением ионов металла на основе 28-, 36-, 38- и 46-членных циклофанов, содержащих циклические дифосфиновые диазидифосфациклооктановые фрагменты, и установлено, что на структуру образующегося комплекса влияет природа металл-иона и количество и подвижность фановых фрагментов, которые определяют способность диазидифосфациклооктанов изменять конформацию в результате комплексообразования. В свою очередь, в результате комплексообразования циклофановый каркас способен изменять свою конформацию в зависимости от иона металла.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

В работе получена фундаментальная информация о методах синтеза, химическом поведении и комплексообразующих свойствах макроциклических полифосфиновых P,N-лигандов различного пространственного строения. Разработанные методы синтеза макроциклических корандов и циклофанов являются универсальными, что наряду с выявленными закономерностями, позволяет расширять и дополнять ряды макроциклических P,N-лигандов как за счет изменения размера цикла, так и за счет вариации заместителей при гетероатомах, тем самым придавая лигандам и их производным практически полезные свойства. Наличие дополнительных периферийных донорных и основных центров в 28- и 36-членных циклофанах расширяет их координационные возможности, и позволяет конструировать на их основе системы, обладающие практически полезными каталитическими и люминесцентными свойствами. Полученная информация о структуре, конформации и конфигурации тетрафосфиновых лигандов является общей для любых алициклических полифосфиновых макроциклических лигандов и позволяет предсказывать структуру и свойства других лигандов. Данные о химических свойствах фосфиногрупп в полученных макроциклических соединениях, включая комплексообразующие, также могут быть применимы для модификации как самих лигандов, так и для синтеза новых металлокомплексов с другими ионами переходных металлов. Обнаруженная уникальная способность 14- и 16-членных макроциклических аминотилфосфинов превращаться в циклы вдвое меньшего размера, является основой для синтеза комплексов каталитически активных металлов с среднециклическими дифосфиновыми лигандами, недоступными классическим способом.

Данные по кристаллическим структурам соединений, полученных в рамках настоящей работы, депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в том, что выводы и результаты исследований значительно расширяют возможности динамической ковалентной химии за счет применимости ее подходов к синтезу структурно-сложных фосфорорганических соединений. Разработка общей методологии синтеза макроциклических полифосфинов различного пространственного строения на принципах динамической ковалентной химии открывает новые перспективы в создании «умных» лигандов, способных изменяться под влиянием внешних факторов и подстраиваться под требования ионов металлов. Разработанная методология исследования динамической системы и подходы к ее управлению могут использоваться для исследований других объектов фосфорорганической динамической ковалентной химии.

Результаты научной работы отражены в 31 статье, опубликованной в профильных российских и международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и включенной в системы цитирования Web of Science, Scopus и РИНЦ, и главах в 3 монографиях.

Результаты научной работы в области разработки методов синтеза макроциклических аминометилфосфинов и комплексов переходных металлов на их основе используются в научно-исследовательской работе магистров кафедры «Технологии общего органического и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ).

**Результаты работы обоснованы и достоверны.** Достоверность результатов проведённых исследований подтверждается использованием ряда современных физических и физико-химических методов, таких как: спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , в том числе с использованием 2D корреляций; ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, в том числе высокого разрешения; элементный и рентгеноструктурный анализ.

**Личный вклад соискателя.** Основные результаты по теме диссертации получены лично автором в период с 2009 по 2019 гг. в ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленном структурном подразделении ФИЦ КазНЦ РАН. Личный вклад автора состоит в определении основных направлений исследования, постановке задач, проведения анализа литературных данных по теме диссертации. Диссертантом лично выполнена основная часть экспериментальных исследований, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы. Часть работ выполнена в рамках грантов РФФИ 10-03-00380-а, 12-03-97083\_р-поволжье\_а, 13-03-00563, 15-43-00292, 18-03-00833, грантов Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы РФ НШ-4428.2014.3, НШ-

6667.2012.3, грантов DAAD, РФФ 15-13-30031. Часть работ выполнена под руководством автора в рамках дипломных работ студентов ФГБОУ ВО «КНИТУ» и КФУ, а также диссертационных работ аспиранта ИОФХ им. А.Е.Арбузова Шамсиевой А.В., а также при совместном руководстве консультанта и автора в выполнении диссертационных работ Стрельника И.Д., Виттманн (Фесенко) Т.И. и Николаевой (Железиной) Ю.А. Часть экспериментальной работы выполнена в Институте неорганической химии Университета Лейпцига в группе профессора Е. Хей-Хоккинс. Рентгеноструктурные исследования проведены в лаборатории дифракционных методов исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН и Институте неорганической химии Университета Лейпцига, ЯМР исследования проводились в лаборатории радиоспектроскопии ИОФХ им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, квантово-химические расчеты, масс-спектры и данные элементного анализа получены в лаборатории физико-химического анализа ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

**Главы в монографиях**

1. E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin, G.N. Nikonov. Heterocyclic Phosphines with P-C-X Fragments (X = O, N, P). In *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 117, pp 83–130. Academic Press (2015).
2. A.S. Balueva, E.I. Musina, A.A. Karasik. *Phosphines: preparation, reactivity and applications*. // *Organophosphorus Chem.* – 2018. – Vol. 47. – P. 1–49. DOI: 10.1039/9781788013055-00001
3. E.I. Musina, A.S. Balueva, A.A. Karasik/ *Phosphines: preparation, reactivity and applications*. // *Organophosphorus Chem.* – 2019. – Vol. 48. – P. 1–63. DOI: 10.1039/9781788016988-00001

**Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций:**

1. A.A. Karasik, A.S. Balueva, E.I. Moussina, R.N. Naumov, A.B. Dobrynin, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, O.G. Sinyashin. 1,3,6-Azadiphosphacycloheptanes: A novel type of heterocyclic diphosphines // *Heteroat.Chem.* – 2008. – V.19. - P.125 – 132.
2. E.I. Musina, Karasik A.A.Strelnik I.D., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E.Musina, E.I. First example of 14-membered cyclic aminomethylphosphine.// *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Rel.El.*,– 2011 - V. 186. – N 4 – P. 761-763
3. E.I. Musina, A.A. Karasik, A.S. Balueva, I.D. Strelnik, T.I. Fesenko, A.B. Dobrynin, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, O.N. Kataeva, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, O.G. Sinyashin. Synthesis and Stereoselective Interconversion of Chiral 1-Aza-3,6-diphosphacycloheptanes.// *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012 - P. 1857–1866.
4. Т. И. Фесенко, И. Д. Стрельник, Э.И.Мусина, А. А. Карасик, О. Г. Синяшин.

- Синтез 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов с пиридилалкильными заместителями при атоме азота. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – **2012.** - №9. - 1776-1781
5. Стрельник И.Д., Фесенко Т.И., Шамсиева А.В., Мусина Э.И., Криволапов Д.Б., Мусин Р.Р. Особенности взаимодействия мезитилфосфина с дихлорметаном в сверхосновной среде. // *Вестник Казанского технологического университета* - **2012.** № 10. С. 40-42.
  6. A.A. Karasik, E.I. Musina, A.S. Balueva, O.G. Sinyashin. Novel biomimetic cyclic P,N-ligands. Lability of P-CH<sub>2</sub>-N fragment problem or advantage? // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Rel. El.* – **2013** - V. 188. – N 1-3 – P. 27-28.
  7. T.I. Fesenko, A.V. Shamsieva, E.I. Musina, I.D. Strelnik, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Synthesis of di(2-pyridylphosphino)alkanes in the superbasic medium and their hydroxymethyl derivatives. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Rel. El.* – **2013** - V. 188. – N 1-3 – P. 63-65
  8. Andrey A. Karasik, Anna S. Balueva, Elvira I. Musina, Oleg G. Sinyashin. Chelating cyclic aminomethylphosphines and their transition metal complexes as a promising basis of bioinspired mimetic catalysts. // *Mendeleev Commun.* – **2013.** – V. 23. – N. 8. – P. 237-248
  9. R.N. Naumov, E. I. Musina, K.B. Kanunnikov, T.I. Fesenko, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. A. Karasik O. G. Sinyashin. Alternating stereoselective self-assembly of SSSS/RRRR or RSSR isomers of tetrakisphosphines in the row of 14-, 16-, 18- and 20-membered macrocycles // *Dalton Trans.* – **2014** – V.43.- 12784–12789
  10. Karasik A.A., Naumov R.N., Kanunnikov K.B., Krivolapov D.B., Litvinov I.A., Lönnecke P., Balueva A.S., Musina E.I., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G. Synthesis of new examples of corands with 16-membered P,N-containing core ring. // *Макрогетероциклы.* - **2014.** - Т. 7. - № 2. С. 181-188
  11. T.I. Fesenko, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Cu(I) Complexes of 14-Membered Cyclic Tetrakisphosphines. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Rel. El.* – **2015** - V. 190. – N 5-6 – P. 824 - 826
  12. E.I. Musina, T.I. Fesenko, I.D. Strelnik, F.M. Polyancev, Sh.K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. A. Karasik, O.G. Sinyashin. Synthesis and unique reversible splitting of 14-membered cyclic aminomethylphosphines on to 7-membered heterocycles // *Dalton Trans.* -**2015.** –Vol.44. –N.30. –P.13565-13572.
  13. E.I., Musina, T.I. Wittmann, , Strelnik, I.D., Naumova, O.E., Karasik, A.A., Krivolapov, D.B., Islamov, D.R., Kataeva, O.N., Sinyashin, O.G., Lönnecke, P., Hey-Hawkins, E. Influence of the rac-meso isomerization of seven-membered cyclic bisphosphines on the predominant formation of chelate complexes. // *Polyhedron.* – **2015.** – Vol. 100. – pp. 344-350
  14. Yu. A. Nikolaeva, A.S. Balueva, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. New P,N-Containing Cyclophanes with Exocyclic Pyridyl-Containing Substituents on Phosphorus Atoms. // *Макрогетероциклы* – **2015** – Т.8 - №4 - 402-408

15. L.I. Musin, E.I. Musina, D.B. Kryvolapov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. New 18-membered tetrakisphosphine macrocycle and its derivatives // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.* - **2016**. – V.191. – N.11-12. – P.1591-1592
16. Э.И. Мусина, А.В. Шамсиева, Д.Б. Криволапов, Л.И. Мусин, А.А. Карасик. Первые представители комплексов  $Au^I$  с P,N-содержащим бицикло[7.7.5]хеникозаном. // *Макрогетероциклы*. – **2016** – Т.9 - №1 – с. 46-49
17. Ю.А. Николаева, А.С. Балужева, С.Н. Игнатьева, Э.И. Мусина, А.А. Карасик. Синтез первых представителей 46-членных P,N,O-содержащих циклофанов и их комплексов с переходными металлами. // *Изв.АН. Сер. хим.* - **2016**. – № 5. – С.1319-1324.
18. E.I. Musina, T.I. Wittmann, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Macrocyclic tetraphosphine corands and their complexes. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Rel.El.* -**2016**. – V.191. – N.11-12. – P.1444-1446
19. Yu.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Tetracarbonyltungsten (0) and –molybdenum (0) complexes of P,N-containing cyclophanes. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.* - **2016**. – V.191. – N.11-12. – P.1581-1582
20. T.I. Wittmann, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Novel chiral 14-membered aminomethylphosphines. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.* – **2016**. – V.191. – N.11-12. – P.1533-1534
21. E.I. Musina, T.I. Wittmann, A.B. Dobrynin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Macrocyclic tetrakis-phosphines and their copper(I) complexes. // *Pure Appl. Chem.* – **2017**. – V. 89. – N.3. – P. 331–339
22. A.A. Karasik, E.I. Musina, A.S. Balueva, I.D. Strel'nik, O.G. Sinyashin. Cyclic aminomethylphosphines as ligands. Rational design and unprejudiced findings. // *Pure Appl. Chem.* – **2017**. – V. 89. – N.3. – P. 293–309
23. T.I. Wittmann, E.I. Musina, D.B. Krivolapov, I.A. Litvinov, S.A. Kondrashova, Sh.K. Latypov, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. Covalent self-assembly of the specific RSSR isomer of 14-membered tetrakisphosphine. // *Dalton Trans.* – **2017**. – V.46. – P.12417-12420
24. Э.И. Мусина, Т.И. Виттманн, Л.И. Мусин, П. Леннеке, Е. Хей-Хокинс, А.А. Карасик, О.Г. Сinyaшин. Новые представители 16-членных аминометилфосфинов с алкильными заместителями при атоме азота и их комплексы с золотом (I). // *Изв.АН. Сер. хим.* – **2018** – 2 - 328 - 335
25. Yu.A. Nikolaeva, A.S. Balueva, A. Khafizov, I.D. Strel'nik, T.P. Gerasimova, S.A. Katsyuba, I.A. Litvinov, E.I. Musina, A.A. Karasik, O.G. Sinyashin. The first representatives of tetranuclear gold(I) complexes of P,N-containing cyclophanes // *Dalton Trans.* - **2018**. – Vol. 47. – P. 7715 - 7720
26. 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. Chiral [16]-ane P4N2 macrocycles: stereoselective synthesis and unexpected intermolecular exchange of

- endocyclic fragments // *Dalton Trans.* - 2018. – Vol. 47. – P. 16977–16984
27. Виттманн Т.И., Мусина Э.И., Литвинов И.А., Карасик А.А., Синяшин О.Г. Синтез 16-членного P4N2-макроцикла с пиридилными заместителями при атомах фосфора // *Журнал общей химии.* – 2018. - Т. 88, -№ 11. – С.1927-1930.
  28. T. I. Wittmann, E. I. Musina, E. Hey-Hawkins, A.A. Karasik. Intracyclic iron(II) complexes based on 16-membered P4N2corands.// *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Rel. El.* – 2019 - Vol. 194 - N. 4 – 6, P. 438-439, DOI:10.1080/10426507.2018.1542399
  29. E. Musina, T. Wittmann, Sh. Latypov, S. Kondrashova, P. Lonneck, I. Litvinov, E. Hey-Hawkins, A. Karasik. Self-Assembly of Chiral 1,8-Diaza-3,6,10,13-tetraphosphacyclotetradecanes via Dynamic Transformation of 7- and 14-Membered Aminomethylphosphines. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019 -V. 2019. – 3053 - 3060
  30. Балуева, А.С. Комплексы фосфорсодержащих циклофанов и криптанов с металлами, анионами и органическими субстратами. / А.С. Балуева, Э.И. Мусина, Ю.А. Николаева, А.А. Карасик, О.Г. Синяшин. / *Журнал органической химии.* – 2019. – Т.55. - № 11. - С. 1660–1679
  31. Мусина Э.И., Мусин Л.И., Литвинов И.А., Карасик А.А. Синтез новых 1,3,5-азадифосфоринанов на основе алифатических аминов. // *Журнал общей химии.* – 2020. –Т.90. – N.2-С. 244-249

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 38 докладов на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты диссертации представлены в виде докладов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация Мусиной Э.И. соответствует всем требованиям Постановления Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней». В диссертации автор ссылается на собственные опубликованные работы, а также работы других ученых. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

#### **Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Мусиной Э.И. «Макроциклические аминотетрафосфины: синтез, динамическое поведение и координационные свойства» соответствует пунктам 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», 3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций» 4 «Развитие теории химического строения

элементоорганических соединений», 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство»» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Расширенный научный семинар по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» считает, что по актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Мусиной Эльвиры Ильгизовны ««Макроциклические аминотетрафосфины: синтез, динамическое поведение и координационные свойства» соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Заключение принято на заседании расширенного научного семинара по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 2 от 14.02.2020 г.). Присутствовали: 64 чел. Итоги голосования: «За» – 64, «Против» – нет, «Воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 2 от 26.02.2020 г.). Из 25 человек списочного состава присутствовали: 22 чел. Итоги голосования: «За» – 22, «Против» – нет, «Воздержавшихся» – нет.