

)
Федерального
ного учреждения
довательский центр
ентр Российской

Синяшин О.Г.
9 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертация Николаевой Юлии Александровны «P,N-Содержащие циклофаны и их комплексы с переходными металлами 6, 10, 11 групп и с четвертичными аммонийными солями» выполнена в 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 2011 году соискатель Николаева Ю.А. окончила магистратуру Казанского национального исследовательского технологического университета по специальности «Химия и технология тонкого органического синтеза».

В период с ноября 2011 г. по ноябрь 2016 г. соискатель Николаева Ю.А. являлась аспирантом очной формы обучения по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений ФГБУН ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. С 2016 г. по настоящее время соискатель является м.н.с. ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2014 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

Научный руководитель – д.х.н., профессор Карасик Андрей Анатольевич, главный научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация Николаевой Ю.А. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 1 от 26.12.2018). На заседании

присутствовали 26 чел., из них члены диссертационного совета Д 022.004.02: д.х.н., проф. Карасик А.А.; д.х.н. Хаматгалимов А.Р.; д.х.н. Латыпов Ш.К.; д.х.н., проф. Литвинов И.А.; д.х.н., проф. Бурилов А.Р.; д.х.н., проф. Пудовик М.А.; д.х.н., доцент Бредихина З.А.; д.х.н., проф. Бредихин А.А.; д.х.н., проф. Альфонсов В.А.; а также другие сотрудники.

При обсуждении диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Латыпов Ш.К.: Меняется ли как-то выход продукта в зависимости от заместителя у атомов фосфора, например, когда используются пиридинные заместители, или выходы того же порядка? Вы сказали, что определяли конформацию 8-членного гетероциклического фрагмента на основе ЯМР. Что конкретно показали ЯМР спектры?

д.х.н., проф. Бурилов А.Р.: Насколько справедливо применять эту модель (8-членники) к макроциклам? В чем преимущества самосборки? Выход 8% это значит вам удалось получить 8% чистого вещества или осадка было 8%, и вы его разрабатывали? Сколько шла реакция, удалось ли ее довести до конца? Насколько устойчивы в растворе макроциклы?

д.х.н., проф. Альфонсов В.А.: Вы пытались увеличить выходы? Почему не использовали метод сильного разбавления? От чего зависит КССВ константа в спектре ЯМР ^1H ?

д.х.н., проф. Бурилов А.Р.: Достоверность доказательной базы – как чистили от олигомеров, как доказывали, что это чистое соединение?

д.х.н., проф. Альфонсов В.А.: Какова вероятность того, что целевой продукт не выпал полностью с олигомерами, а частично остался в реакционной смеси?

д.х.н., проф. Бурилов А.Р.: Какой смысл использовать именно катионы, именно аммонийные соли в качестве «гостей»? Комплексы включения отличаются по растворимости? Пробовали выделить их? Эти соли не растворяются в хлороформе?

д.х.н. Латыпов Ш.К.: Вы используете заряженных «гостей». Можно ли по отношению к ним говорить о π -H и стекинг-взаимодействии? Вы говорите, что комплексы «гость-хозяин» регистрировались по смещению химических сдвигов протонов. Но это не аргумент, химические сдвиги могут меняться по разным причинам!

На поставленные вопросы соискатель дала исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил к.х.н. Метлушка К.Е. Рецензия положительная.

Макроциклические соединения привлекают к себе пристальное внимание исследователей, работающих в области органической химии, благодаря перспективности их применения, например, в качестве ионофоров, специфических рецепторов, катализаторов. Введение в их каркас атомов трёхкоординированного фосфора, обладающих высокой комплексообразующей способностью, может привести к созданию новых супрамолекулярных систем, обладающих специфическими свойствами. Однако, этот класс соединений в литературе

представлен в достаточно ограниченном количестве. Ещё меньшее количество работ посвящено изучению комплексообразующих свойств таких производных. Таким образом, направленность представленной работы на расширение ряда фосфорсодержащих макроциклов путём синтеза P,N-содержащих циклофанов, а также на введение последних в реакцию комплексообразования с рядом металлов и органических субстратов делает её **актуальной** в области химии элементоорганических соединений.

Целью работы является синтез новых представителей P,N-содержащих циклофанов, несущих два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагмента, с различными заместителями у атомов фосфора и различным числом фениленовых фрагментов, а также получение ряда их комплексов как с некоторыми переходными металлами 6, 10, 11 групп, так и отдельными органическими субстратами.

Взаимодействием в системе бис(гидроксиметил)органилфосфин – диамин впервые синтезированы 28- и 36-членные циклофаны с пиридилсодержащими заместителями у атомов фосфора, а также каркасные 46-членные P,N-содержащие циклофаны, несущие фенильные или *L*-ментильные заместители при атомах фосфора. Установлено, что 28-членные циклофаны с производными золота (I) образуют тетраядерные комплексы, обладающие люминесцентными свойствами; а с иодидом меди (I) – биядерные бис-P,P-хелатные комплексы. Взаимодействие 36-членного циклофана с иодидом меди (I) приводит к образованию тетраядерного комплекса, в котором для атомов меди наблюдается *P,N*-хелатная координация. Новый 46-членный и ранее описанные 36-, 38-членные каркасные макроциклические тетрафосфины реагируют с производными платины (II), палладия (II), вольфрама (0) и молибдена (0) с выделением биядерных бис-P,P-хелатных комплексов. 36-Членный циклофан с мезитильными заместителями у атомов фосфора образует тетраядерный комплекс с хлоридом золота (I) с участием всех четырех атомов фосфора.

Впервые изучено взаимодействие 28-, 36-, 38- и 46-членных P,N-содержащих макроциклов с четвертичными аммонийными солями различного строения в растворах. Установлено, что 36- и 38-членные макроциклы образуют комплексы типа “гость-хозяин” с теми солями, в которых кватернизованный атом азота включен в ароматическую систему. Причём эффективность связывания определяется главным образом природой заместителей у атомов фосфора циклофанов.

Достоверность полученных результатов базируется на применении автором хорошо зарекомендовавших себя современных физических методов, позволяющих получить максимум информации о структуре изучаемых объектов. Выводы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Результаты работы подробно отражены в публикациях в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, а также доложены на различных научных конференциях. Следует отметить, что полученные результаты указывают

на перспективность использования P,N-содержащих циклофанов в качестве синтетических рецепторов.

При прочтении диссертационной работы, были сделаны некоторые замечания:

1. В тексте диссертации допущены многочисленные грамматические и стилистические ошибки; присутствуют опечатки, а также неточности в схемах реакций.

2. Неудачная постановка задач. Основное внимание уделено синтезу макроциклов, в то время как комплексообразующие свойства в постановке задач отражены в недостаточной степени, хотя в диссертационной работе этот раздел занимает значительную часть.

3. Практическая значимость описана очень кратко – нужно её раскрыть.

4. Нет необходимости приводить полное описание некоторых экспериментов. Достаточно привести общую методику. Описание физических свойств должно быть единообразным.

На настоящий момент все замечания учтены, в текст диссертации внесены соответствующие изменения. Таким образом, диссертационная работа Николаевой Юлии Александровны «P,N-Содержащие циклофаны и их комплексы с переходными металлами 6, 10, 11 групп и с четвертичными аммонийными солями» актуальна, её результаты обладают существенной научной новизной, а полученные данные достоверны. Диссертационная работа является законченным исследованием, соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и может быть рекомендована для дальнейшего прохождения на Ученом Совете Института и последующего представления к публичной защите.

С поддержкой работы выступили д.х.н., проф. А.Р. Бурилов и д.х.н., проф. В.А. Альфонсов. В их выступлениях было отмечено, что диссертационная работа актуальна, соответствует основным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, таким как научная новизна, достоверность результатов, научная значимость.

По итогам обсуждения принято следующее **З а к л ю ч е н и е**.

Работа актуальна. Макроциклические фосфины вызывают интерес как полидентатные лиганды, которые содержат мягкие донорные центры и способны связывать переходные металлы. На их основе возможно создание каталитических систем, в которых активные центры находятся внутри макроциклической полости или в непосредственной близости от нее и имеются предпосылки для вторичных взаимодействий полости с субстратами и реагентами в ходе каталитических процессов, что должно сказаться на эффективности и особенно селективности последних. Для металлокомплексов ряда макроциклов с атомами фосфора в основной цепи отмечены специфические каталитические свойства. Кроме того, фосфорсодержащие макроциклы представляют интерес и для конструирования супрамолекулярных систем – рецепторов и сенсоров со специфическими свойствами. За последние пятнадцать лет в группе Карасика в ИОФХ им. А.Е. Арбузова был

разработан эффективный подход к синтезу каркасных P,N-содержащих циклофанов, содержащих два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых и несколько фановых фениленовых фрагментов, основанный на ковалентной самосборке при конденсациях типа Манниха в системах: первичный фосфин-формальдегид-диамин с пространственно разделенными аминогруппами, позволивший получить репрезентативный набор макроциклов различного размера. Необходимо было выяснить влияние размера и природы диамина, а также заместителя у атома фосфора, в том числе функционализированного, в исходном фосфине на процессы ковалентной самосборки макроциклов. Комплексообразующие свойства P,N-содержащих циклофанов практически не изучены и представлены лишь единичными примерами комплексов некоторых макроциклов с дихлоридами платины и палладия, однако их строение, в особенности расположение металлов относительно полости макроцикла, так и не было однозначно установлено. Поэтому поставленные цели и решённые задачи по расширению ряда P,N-содержащих циклофанов как за счет увеличения размера цикла, так и за счет введения в структуру функционализированных заместителей к атомам фосфора и исследованию их координационных свойств по отношению к переходным металлам 6, 10, 11 групп несомненно являются актуальными и значимыми.

Работа обладает научной новизной.

Впервые синтезированы новые каркасные 46-членные P,N-содержащие циклофаны с фенильными и *l*-ментильными заместителями при атомах фосфора и восемь фановыми фениленовыми фрагментами. Выявлено ограничение, связанное со структурой исходного диамина, для процессов ковалентной самосборки макроциклов при конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин—формальдегид—диамин: при использовании диамина с четырьмя фениленовыми фрагментами введение дополнительного мостика между центральными фениленовыми фрагментами делает конденсацию неселективной.

Впервые синтезированы 28- и 36-членные P,N-содержащие циклофаны с дополнительными центрами координации – пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора, и показано, что введение такого заместителя к атому фосфора в исходном фосфине снижает эффективность ковалентной самосборки макроциклов при конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин—формальдегид—диамин.

Установлено, что новые 46-членные и ранее описанные 36-, 38-членные каркасные макроциклические тетрафосфины реагируют с производными платины (II), палладия (II), вольфрама (0) и молибдена (0) как тетрадентатные лиганды с образованием биядерных бис-P,P-хелатных комплексов с расположением металлсодержащих фрагментов вне полости макроциклов.

Установлено, что 28-членные циклофаны с пиридилэтильными заместителями и 36-членный циклофан с мезитильными заместителями при атомах фосфора с хлоридом золота (I) образуют тетраядерные η^4 -комплексы с расположением металлсодержащих фрагментов над и под полостью макроциклов. Комплексы 28-членных циклофанов обладают люминесцентными свойствами.

Установлено, что с иодидом меди (I) 28-членные циклофаны с экзоциклическими пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора образуют биядерные бис-Р,Р-хелатные комплексы, в которых ионы металла расположены в полости макроцикла. 36-Членный циклофан с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора образует тетраядерный комплекс с двумя Cu_2I_2 фрагментами, где для каждого иона меди наблюдается Р,N-хелатная координация, а сами ионы металла расположены вне полости макроцикла.

Впервые изучено взаимодействие 28-, 36-, 38- и 46-членных Р,N-содержащих циклофанов с четвертичными аммонийными солями различного строения в растворах. Установлено, что 36- и 38-членные циклофаны образуют комплексы типа «гость-хозяин» с катионами данных солей, при этом 38-членные циклофаны проявляют селективность и связывают лишь катионы N-метилхинолина и N-метилакридиния.

Практическая значимость.

Разработан метод синтеза 28- и 36-членных Р,N-содержащих циклофанов, имеющих два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагмента, с пиридилсодержащими заместителями при атомах фосфора, а также 46-членных циклофанов с восемью фениленовыми фрагментами в спейсере. Разработан метод синтеза комплексов Р,N-содержащих циклофанов с переходными металлами 6 группы (вольфрама (0), молибдена (0)), 10 группы (платины (II), палладия (II)), 11 группы (меди (I), золота (I)). Комплексы золота (I) на основе 28- и 36-членных циклофановых лигандов обладают люминесцентными свойствами. Показано, что 38-членные циклофаны проявляют селективность по отношению к катионам четвертичных аммонийных солей и связывают лишь N-метилхинолин и N-метилакридиний. Полученные соединения являются перспективной основой для конструирования новых катализаторов, молекулярных устройств, люминесцентных материалов и сенсоров.

Ценность научной работы заключается в том, что впервые установлен максимальный размер макроцикла, который может быть получен методом ковалентной самосборки при конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин—формальдегид—диамин. Показана уникальная способность циклофана в зависимости от размера и строения образовывать как внутривещные, так и внеполостные комплексы с переходными металлами 6, 10 и 11 групп. Установлено, что 38-членные циклофаны при образовании комплексов типа «гость-хозяин» с катионами четвертичных аммонийных солей проявляют селективность по отношению к N-метилхинолинию и N-метилакридинию. Полученные результаты указывают на то, что полученные макроциклические системы могут лечь в основу нового поколения гомогенных катализаторов и молекулярных сенсоров.

Результаты работы обоснованы и достоверны. Научные положения, выводы и результаты, сформулированные в диссертации, основаны на экспериментальных данных, полученных комплексом физических и физико-химических методов (спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа,

элементного анализа). Результаты, полученные разными методами, согласуются друг с другом.

Личное участие автора. Автором диссертационной работы проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физических и физико-химических методов исследования самостоятельно или с участием научного руководителя. Соискатель принимала участие в постановке цели и задачей работы, разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы. Все представленные в диссертации результаты получены автором лично либо при его непосредственном участии.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Zhelezina, Yu. A.¹ Host-Guest Complexes of P,N-containing Cyclophanes with Heteroaromatic Ammonium Salts in Solutions / Yu. A. Zhelezina, A. S. Balueva, S. N. Ignatieva, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. - 2013. -V. 188. - № 1-3. -P. 19-20.
2. Nikolaeva, Yu. A. New P,N-Containing Cyclophanes with Exocyclic Pyridyl-Containing Substituents on Phosphorus Atoms / Yu. A. Nikolaeva, E.I. Musina, A. S. Balueva, A. A. Karasik O. G. Sinyashin // Макрогетероциклы. -2015. -Т. 8. -№4. -С. 402-408.
3. Николаева, Ю. А. Синтез первых представителей 46-членных P,N,O-содержащих циклофанов и их комплексов с переходными металлами. / Ю. А. Николаева, А. С. Балуева, С. Н. Игнатъева, Э. И. Мусина, А. А. Карасик // Изв. Акад. Наук, сер. Хим. -2016. -№ 5. С. 1319-1324.
4. Nikolaeva, Yu. A. Tetracarbonyltungsten (0) and -molybdenum (0) complexes of P,N-containing cyclophanes / Yu. A. Nikolaeva, A. S. Balueva, E. I. Musina, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. -2016. -V. 191. - № 11-12. -P. 1581-1582.
5. 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. Strelnik, T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, I. A. Litvinov, E. I. Musina, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin // Dalton Trans. -2018. -47. -P. 7715-7720.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

По материалам диссертации также опубликованы тезисы 9 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Николаевой Ю.А. «P,N-Содержащие циклофаны и их комплексы с переходными металлами 6, 10, 11 групп и с четвертичными аммонийными солями» соответствует пунктам: 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 2. «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», 6. «Выявление закономерностей типа

¹ Фамилия изменена 13.05.2013 г. с Железиной на Николаеву.

«структура – свойство», 7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» 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 Николаевой Юлии «Р,N-Содержащие циклофаны и их комплексы с переходными металлами 6, 10, 11 групп и с четвертичными аммонийными солями» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Заключение принято на заседании расширенного научного семинара по направлению «Элементоорганическая и координационная химия» (протокол № 1 от 26.12.2018). Присутствовали: 26 чел. Итоги голосования: «За» – 26, «Против» – нет, «Воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого совета 23.01.2019 года, протокол № 2. Присутствовали: 22 чел. Итоги голосования: «За» – 22, «Против» – нет, «Воздержавшихся» – нет.

Руководитель ИОФХ им. А.Е. Арбузова-
обособленного структурного подразделения
ФИЦ КазНЦ РАН,
д.х.н., профессор

Председатель заседания научного семинара,
д.х.н., профессор

Ученый секретарь института,
д.х.н.

Карасик А.А.

Бурилов А.Р.

Романова И.П.