

ОТЗЫВ

Официального оппонента Гаврилова Константина Николаевича
на диссертационную работу Закировой Гладис Гидовны
«Каталитическое фосфорилирование (гетеро)арилгалогенидов в синтезе перспективных экстрагентов для разделения f -элементов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность работы. Диссертация Закировой Гладис Гидовны посвящена разработке метода синтеза третичных фосфиноксидов с гетероциклическими фрагментами и изучении их способности к связыванию с ионами f -элементов. Третичные фосфиноксиды на основе азотистых гетероциклов включают в себя донорные центры различных типов, что дает возможность образовывать комплексы различного строения с катионами металлов. Фосфиноксидные комплексы f -элементов часто обладают ценными люминесцентными и магнитными свойствами. Значительный интерес к третичным гетероциклическим фосфиноксидам также связан с возможностью их использования в качестве экстрагентов при разделении ионов f -элементов. Стоит отметить, что процесс жидкостной экстракции с целью разделения и выделения различных нуклидов является важным этапом при переработке отработанного ядерного топлива. В связи с этим, не вызывает сомнения актуальность предпринятого в диссертационной работе Закировой Г.Г. исследования, направленного на создание эффективного метода синтеза третичных гетероциклических фосфиноксидов из дешевых и доступных соединений, а также изучение их свойств в качестве экстрагентов для разделения ионов f -элементов.

Общая структура работы. Диссертационная работа Закировой Г.Г. представлена на 171 странице машинописного текста и включает 118 схем, 19 рисунков и 21 таблицу. Состоит из 7 разделов: введения, обзора

литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Список цитируемой литературы состоит из 239 наименований.

В соответствии с поставленной целью Закировой Г.Г. был представлен литературный обзор, в котором рассмотрены методы получения третичных фосфиноксидов от самых старых и традиционных, таких как реакция Михаэлиса-Арбузова и окисление фосфинов, до более современных, включающих каталитическое образование связи C–P. Основной акцент был сделан на реакциях кросс-сочетания между органическими электрофилами и вторичными фосфиноксидами в присутствии различных катализаторов на основе Cu, Ni и Pd, а также приведены примеры протекания указанной реакции через активацию связи C–H. Удачно нарисованные схемы, включающие в себя большое количество информации относительно обсуждаемого метода и критический анализ для каждой из них, позволяет сразу оценить преимущества и недостатки использования тех или иных условий проведения синтеза. Большое количество ссылок на литературу с 2010 года еще раз подчеркивает актуальность выбранной темы исследования. Несмотря на большое количество литературы, используемой при написании обзора, он хорошо структурирован и грамотно написан, что дает возможность опубликовать его в качестве отдельной статьи в высокорейтинговом журнале.

В разделе, посвященном обсуждению полученных диссертантом результатов, приводятся данные по исследованию реакции фосфорилирования (гетеро)арилгалогенидов вторичными фосфиноксидами. Диссертантом были использованы гетероциклические каркасы различного строения — пяти- и шестичленные, электронодефицитные и электроноизбыточные, моно- и полициклические. Хорошее впечатление оставляет также и структурное разнообразие вторичных фосфиноксидов. В процессе изучения реакции фосфорилирования Закировой Г.Г. были широко варьированы основные параметры — катализатор, время и температура

проведения, концентрация компонентов, растворитель. Закономерности, найденные в результате исследования данной реакции, позволили успешно получить ряд новых симметричных и несимметричных фосфиноксидов. Дополнительной синтетической частью работы было получение новых третичных фосфинсульфидов и фосфоновых кислот, которые также могут выступать в качестве экстрагентов для ионов f -элементов. Отдельное внимание уделено синтезу координационных соединений бис(фосфиноксида) на основе пиридина практически со всем рядом лантанидов, для трех комплексов приведены данные рентгеноструктурного анализа. Наряду с большим синтетическим материалом в конце обсуждения результатов приведены экстракционные испытания по извлечению ионов f -элементов с помощью полученных фосфиноксидов, причем перед этим представлен небольшой обзор существующих экстракционных систем, что выглядит довольно гармонично и быстро вводит в курс дела читателя, не являющегося специалистом в данной области. Диссертантом приведены коэффициенты распределения и селективности синтезированных лигандов при извлечении ионов америция и европия из азотнокислых растворов их солей. Найдено, что фосфиноксиды и фосфинсульфиды демонстрируют противоположное поведение в процессе экстракции, преимущественно извлекая ионы $5f$ - и $4f$ -элементов, соответственно. Некоторые бис(фосфиноксиды) оказались особенно эффективными экстрагентами, так как обладали высокими значениями коэффициентов распределения и селективности.

Экспериментальная часть работы содержит описание методик синтеза всех соединений и их физико-химические характеристики. Для установления структуры диссертант использовал широкий спектр физико-химических методов анализа строения вещества, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , масс-спектропия высокого разрешения, элементный анализ, РСА, в связи с чем не вызывает никаких сомнений достоверность полученных результатов. В целом, полученный автором большой экспериментальный материал не вызывает сомнения, изложен

последовательно, информативно иллюстрирован и в полной мере подтверждает сделанные в работе выводы.

Диссертационная работа обладает высокой степенью **новизны**, которая заключается в разработке универсального метода палладий-катализируемого синтеза третичных бис(фосфиноксидов), содержащих гетероциклические фрагменты, а также изучении влияния природы вторичного фосфиноксида и галогенпроизводных гетероаренов на протекание реакции фосфорилирования.

Практическая значимость работы заключается в разработке синтетического метода, открывающего возможность получения таких ценных соединений, как третичные гетероциклические фосфиноксиды и фосфинсульфиды. Не менее важным практическим значением обладают результаты экстракционных испытаний, демонстрирующие высокую эффективность некоторых соединений в качестве экстрагентов. Результаты работы могут быть также использованы в вузовском учебном процессе, в частности при чтении соответствующих курсов лекций студентам МГУ, СПбГУ, КФУ, НГУ и др., а также в научных исследованиях, проводимых в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Результаты диссертационного исследования полно и подробно отражены в публикациях в рецензируемых журналах. По материалам диссертации опубликована 21 печатная работа, в том числе 5 статей в научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI). Результаты диссертационной работы были также представлены на международных и российских конференциях высокого уровня. По материалам этих конференций опубликовано 16 тезисов докладов.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1) Оптимизации представленных в работе каталитических превращений несомненно способствовало бы использование полимер-иммобилизованных

комплексов палладия. Однако нет сведений о попытках диссертанта привлечь этот перспективный подход.

2) В работе нет убедительного обоснования, почему в качестве предкатализатора практически исключительно использовался ацетат палладия. Возможно, другие соединения (например, трифторацетат палладия, дихлорид палладия, димер хлорида аллилпалладия) были бы не менее или даже более успешными.

3) В литературном обзоре формулы обсуждаемых соединений следовало снабдить соответствующими порядковыми номерами, что облегчило бы восприятие материала.

4) В Экспериментальной части указано, что ТГФ и диоксан кипятили над Na в присутствии бензофенона. Не понятно, почему этот эффективный прием не использовался при абсолютировании толуола. В таком случае не было бы необходимости определять в нем остаточное количество воды.

5) В Приложение диссертации стоило поместить копии ключевых спектров ЯМР и масс-спектров высокого разрешения (HRMS).

Отмеченные замечания не являются, однако, существенными и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационная работа Закировой Гладис Гидовны по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Содержание автореферата диссертации соответствует ее основным положениям.

Таким образом, соискатель Закирова Гладис Гидовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор

Заведующий кафедрой химии Естественно-географического факультета

ФГБОУ «Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина»

Гаврилов Константин Николаевич

Контактные данные:

Тел.:

Е-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.01 - Неорганическая химия