

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертационной работе на соискание ученой степени
кандидата химических наук Закировой Гладис Гидовны на тему:
«Каталитическое фосфорилирование
(гетеро)арилгалогенидов в синтезе перспективных
экстрагентов для разделения f-элементов»
по специальности 02.00.03 – «Органическая химия»

В связи с постепенным истощением углеводородного сырья производство электроэнергии с помощью ядерных электростанций будет играть всё большую роль в мировой экономике. Важным аспектом ядерной энергетики является переработка отходов ядерного топлива с целью удаления высокоактивных изотопов, а также выделения ценных элементов. Поэтому поставленная в работе Г.Г. Закировой задача синтеза новых экстрагентов для разделения f-элементов безусловно **является актуальной** и значимой не только с научной, но и с практической точки зрения.

Для решения задачи автором были выбраны экстрагенты на основе различных азотных гетероциклов с дополнительными координирующими фосфин-оксидными группами. Синтез таких соединений был осуществлен с помощью каталитической реакции сочетания галоген-замещенных аренов с вторичными фосфиноксидами R_2PNO . В результате проведенных исследований был разработан общий метод фосфорилирования, изучено влияние структуры реагентов, определены оптимальные катализаторы (в большинстве случаев наиболее подходящей оказалась комбинация $Pd(OAc)_2/dppf$). Примечательно, что предложенный метод подходит для хлораренов, которые часто оказываются недостаточно активными в реакциях палладиевого кросс-сочетания. Следует отметить, что автором проделана большая синтетическая работа – описание экспериментальной части даже при очень сжатом изложении занимает 34 страницы диссертации. Кроме того, безусловно положительным моментом является то, что

исследование доведено до логического конца: выполнен не только синтез экстрагентов, но и протестирована их эффективность для разделения модельной пары актиноид-лантаноид $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

Диссертация представлена в традиционной форме и состоит из введения (с обоснованием темы исследования), литературного обзора (75 схем, более 170 источников), обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Литературный обзор посвящен предмету непосредственных исследований автора и дает очень хорошее представление о современном состоянии области. Следует правда отметить, что обзор иногда чересчур подробен, например, в нём описываются такие второстепенные детали: «На одном из примеров авторы пробовали сократить время реакции (38–42 ч) в два раза, добавив эквимольное количество CuI , однако выход продукта практически не изменился.» (стр. 28 диссертации). Обсуждение результатов написано ясным языком и снабжено хорошими иллюстрациями. **Сформулированные выводы обоснованы** и соответствуют полученным результатам. Общее содержание диссертационной работы и все основные выводы в полной мере представлены в автореферате.

Для установления строения полученных соединений была использована спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , а также в ряде случаев рентгеноструктурный анализ. При этом автором обнаружены интересные корреляции между структурой продуктов и спектрами ЯМР ^{31}P (раздел 4.13 диссертации). К сожалению, для большинства соединений отсутствуют данные элементного анализа. Вместо них для установления состава (но не чистоты) используется масс-спектрометрия высокого разрешения. Тем не менее благодаря современным физико-химическим методам **достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.**

В работе отсутствуют существенные недостатки. У меня есть только два замечания общего характера. Во-первых, в тексте диссертации несколько раз указывается, что автором разработан *масштабируемый*

подход к синтезу гетероциклических фосфиноксидов. При этом, насколько я могу судить, эксперименты по масштабированию описаны только для синтеза исходных галоген-замещенных гетероциклов, но не стадии каталитического фосфорилирования (хотя последние проведены на довольно значительные, граммовые загрузки веществ). Во-вторых, в тексте не хватает более подробного сравнения выбранного подхода к синтезу гетероциклических фосфин-оксидов с альтернативными путями. Например, можно предложить синтез подобных соединений по классической реакции литий- или магний-органических производных гетероциклов с R_2PCl и последующим окислением. Этот метод кажется особенно оправданным, учитывая, что часть исходных фосфиноксидов для своей работы автор получает также из R_2PCl . Кроме того, в диссертации присутствует ряд мелких странностей и неясностей в тексте, например: «координационное число лантаноидов составляет 9... атомы металлов во всех комплексах находятся в окружении, близком к октаэдрическому» (стр. 93 диссертации). В данном случае противоречие между координационным числом 9 и октаэдрическим окружением читателю разъяснить не удастся из-за крайне мелкого изображения комплекса на рисунке 10.

Разумеется, указанные замечания не уменьшают значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 «органическая химия», а также критериям, определенным пунктами 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.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий лабораторией №133
ФГБУН Института элементоорганических соединений имени
А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Перекалин Дмитрий Сергеевич

14.02.2020

Подпись Перекалина Д.С. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН Гудакова Е.Н.

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений»

Контактный телефон: , e-mail: