

ОТЗЫВ

официального оппонента Куропатова Вячеслава Александровича
доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории
металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института
металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
на диссертацию Еникеевой Камилы Руслановны
«Диалкилфосфорилпиридины и -хинолины и их комплексы с некоторыми 3*d*-
и 4*f*-металлами», представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических
соединений

Круг задач, решаемых в современной координационной химии, как правило, требует тщательного подбора лигандов с определённой электронной и геометрической конфигурацией. Из литературных источников известны многочисленные примеры металлокомплексов, координационная сфера которых сформирована с участием лигандов, содержащих в своём составе третичную фосфиноксидную функциональную группу. Эти комплексы находят самые разнообразные сферы применения, в числе которых люминесцентные, фотоэлектрические и магнетоактивные материалы, каталитические и сенсорные системы, биологически активные и фармакологические препараты.

Функционализация третичных фосфиноксидных соединений как лигандов открывает возможности для тонкой настройки их геометрических характеристик, может заложить основы бистабильного динамического поведения в составе комплексов, повлиять на биологическую и каталитическую активность комплексов с такими лигандами. Перспективным направлением видится попытка объединения в одной молекуле лиганда двух координационно-способных центров различной природы, например, фосфиноксидного и азотсодержащего гетероароматического. В таком сочетании лиганд обладает одновременно «жестким» (по терминологии жестких-мягких кислот и оснований) донорным (P=O) и «промежуточным» донорным (sp^2 -гибридизованный атом азота) центрами. В зависимости от природы центрального атома и других лигандов, такая система допускает тонкую игру координационными модами (например, моно-, бидентатная или мостиковая координация) при управляемом изменении внешних факторов.

Изучение свойств комплексов с такими лигандами способно открыть дорогу к конструированию молекулярных устройств, к созданию новых каталитических и люминесцентных систем, лекарств.

Одной из проблем, стоящих на пути широкого использования функционализированных третичных фосфиноксидных лигандов остаётся их относительно невысокая синтетическая доступность. Известные методики, как правило, требуют использования дорогостоящих катализаторов.

Принимая во внимание изложенные факты, тему диссертации, представленной к защите К. Р. Еникеевой, следует признать актуальной.

Диссертационная работа К. Р. Еникеевой написана по традиционному плану, она изложена на 222 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, а также списка цитируемой литературы (257 наименований). Диссертация включает 23 таблицы, 87 схем и 59 рисунков.

Во *введении* приведены исчерпывающие формулировки обоснования актуальности темы, целей, основных задач и практической значимости диссертационной работы. Приводятся данные о научной новизне и методах исследований.

В *главе I* (литературный обзор) автор убедительно, грамотно и подробно приводит и анализирует данные литературных источников об особенностях синтеза и структуры комплексов переходных металлов IV и VI периодов, содержащих N_{sp^2} -лиганды с фосфорильными группами. На примере комплексов цинка, железа, кобальта, никеля, меди и лантаноидов рассматриваются различные варианты координации таких лигандов в зависимости от свойств иона металла, дополнительных лигандов и среды.

Глава II условно может быть подразделена на три части: в первой части диссертант описывает подробности оптимизации методик синтеза функционализированных диалкилфосфорилпиридинов и диалкилфосфорилхинолинов. Особое внимание уделено изучению структуры и фотофизических свойств синтезированных лигандов. Вторая часть отражает особенности комплексообразования в реакциях полученных лигандов с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и лантаноидов. В финальной части второй главы автор исследует потенциальные области применения полученных в работе лигандов и металлокомплексов: их каталитическую и биологическую активность, а также фотофизические свойства.

В *главе III* (экспериментальная часть) диссертант тщательно, обстоятельно и скрупулёзно излагает основные свойства исходных веществ и особенности проведения экспериментов, детали, касающиеся особенностей выделения и характеристики полученных лигандов и комплексов. Представлены методики изучения их оптических, каталитических,

биологических и структурных свойств.

Следует отметить, что диссертационная работа выполнена на очень высоком экспериментальном и техническом уровне, диссертант в процессе планирования исследований и проведения практической работы проявила достаточно глубокие познания о сущности проблемы и применила систематический подход к её решению.

Подводя итоги анализа диссертационной работы, можно выделить её основные результаты:

- Разработан синтетический подход к получению диалкилфосфиноксидов с пиридилным и хинолильным фрагментом при атоме фосфора, основанный на а) окислении третичных пиридилсодержащих фосфинов; б) взаимодействии диалкилфосфинистых кислот с пиридил-, хинолилсодержащими хлорпроизводными в сверхосновной среде; в) нуклеофильном присоединении к активированному пиридинN-оксиду; структура диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов в растворе и кристаллическом состоянии.
- Получены комплексы на основе диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов с производными ионов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III) и Yb(III), определена их структура.
- Изучены каталитические свойства комплексов Mn(II) с диалкилфосфорилпиридинами и –хинолинами, фотофизические свойства диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов Mn(II), Zn(II), Eu(III), Tb(III); цитотоксические диалкилфосфорилпиридинов и –хинолинов и их комплексов Mn(II), Zn(II) и Cu(II) по отношению к клеточным линиям M-HeLa, HuTu80 и Chang Liver.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для создания люминесцентных материалов и фотовольтаических устройств, магнетоактивных материалов и каталитических систем, а также лекарственных препаратов. Безусловно, работа заинтересует и химиков-синтетиков, работающих в области исследования координационных соединений.

Следует также отметить достаточно логичное и последовательное изложение диссертационной работы. Особое внимание хочется обратить на безупречно грамотное с точки зрения русского языка и научной терминологии представление материалов диссертации.

По работе у оппонента есть следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. Диссертация К. Р. Еникеевой действительно представляет собой очень объёмное и фундаментальное исследование. Оппонент полагает, что указание количества синтезированных в ходе выполнения работы **новых соединений** стало бы прекрасным и выигрышным дополнением к изложенному материалу.
2. На схеме 26 (стр. 130) автор приводит реакцию фосфорилпиридина **12** с YbI_2 . Согласно схеме, единственным продуктом реакции является трис-лигандный комплекс трехвалентного иттербия. Что в данном случае послужило окислителем для Yb(II) и удалось ли зарегистрировать другие соединения в смеси продуктов. Была ли цель получить в этой реакции производное Yb(II) ?
3. На схеме 15 (стр. 107) показан синтез комплекса **41** с пятикоординационным окружением меди в катионной части. Будет ли получен аналогичный продукт с лигандами **12**, **13** и **15**, если в реакции на схеме 16 изменить стехиометрическое соотношение металл:лиганд с 1:2 на 3:4?
4. Проводились ли магнитные измерения и ЭПР-исследования биядерного медного комплекса **44**? Сохраняется ли его биядерная конфигурация при растворении в неводных растворителях?
5. На стр. 113 сообщается, что моноядерный медный комплекс **45** состава медь:лиганд **19** 1:1 был получен при стехиометрическом соотношении CuCl_2 :лиганд 1:2. Проводили ли эту реакцию в соотношении 1:1?
6. На стр. 131 в рассуждении об уширении сигналов в спектре ЯМР под влиянием парамагнитных ионов написано, что «в предельном случае это приводит к полному исчезновению сигналов в спектре». Это терминологически неверно: сигнал становится ненаблюдаемым вследствие большой ширины, однако он не исчезает.
7. Несмотря на корректную и орфографически грамотную манеру изложения автором материалов диссертации, оппоненту всё же удалось найти несколько недочётов, опечаток, или стилистически неудачных выражений: а) В работе присутствует употребление терминов «лантанид» и «лантаноид». Существуют разные мнения относительно корректности каждого из этих терминов, однако, оппоненту кажется, что в диссертационной работе лучше придерживаться одного из наименований; б) В ряде случаев при описании мультиплетности спектров ЯМР вместо термина «дублет» использован «дуплет»; в) на стр. 31 лиганд **80** назван формально тридентатным, на самом деле он формально тетрадентатный; г) на стр. 82 в легенде к рис. 7 вместо термина «испускание» должен быть использован термин «возбуждение».

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Большинство результатов работы основано на тщательных экспериментальных данных, обобщениях экспериментального материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации, опубликованные статьи и тезисы достоверно отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 6 рецензируемых статьях в изданиях из списка ВАК, а также представлены в материалах 11 Российских и международных конференций.

В целом диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором предложено решение проблемы химии элементоорганических соединений, имеющей важное народнохозяйственное значение, поскольку разработаны новые эффективные методы N-гетероцикл-содержащих фосфиноксидов циклического и ациклического строения с алкильными заместителями у атома фосфора с 1,4- и 1,5-расположением N,O-донорных центров, а также изучено комплексообразование с этими лигандами. Перечисленные соединения имеют потенциальное применение в каталитических системах для получения фармпрепаратов, а также как строительные блоки при конструировании молекулярных устройств

Выполненное К. Р. Еникеевой исследование соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений по формуле и областям исследования (п.п. 1, 2, 4, 6, 7).

Считаю, что диссертация К. Р. Еникеевой «Диалкилфосфорилпиридины и -хинолины и их комплексы с некоторыми 3*d*- и 4*f*-металлами» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–11, 13, 14), а её автор, Еникеева Камила Руслановна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент,

доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия,

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений)

ведущий научный сотрудник лаборатории

металлокомплексов с редокс-активными лигандами
Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

Куропатов Вячеслав Александрович

603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН),
Электронная почта: viach@iomc.ras.ru

Подпись В. А. Куропатова заверяю.
Учёный секретарь ИМХ РАН,
к.х.н.

К.Г. Шальнова

2 июня 2023 г.