

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Еникеевой Камилы Руслановны «Диалкилфосфорилпиридины и – хинолины и их комплексы с некоторыми 3*d*- и 3*f*-металлами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

### **Актуальность темы диссертационной работы.**

Среди различных классов фосфорорганических соединений, наиболее изученными и востребованными являются фосфиноксиды. Соединения данного класса широко применяются в различных областях. В частности, в экстракционных процессах концентрирования и разделения актинидов и лантанидов при переработке отработанного ядерного топлива. Способность фосфиноксидов образовывать устойчивые комплексы с различными ионами металлов используется при конструировании светоизлучающих материалов для создания сенсоров и дисплеев с использованием OLED технологий, а также при получении эффективных каталитических систем. В литературе много примеров полифункциональных фосфиноксидов с выраженными биологическими свойствами. Среди многообразия различных полифункциональных фосфиноксидов представляют интерес N, O – лиганды. Комплексы переходных металлов на основе гибридных N,O – лигандов используются в качестве ингибиторов горения, в электрохимических окислительно-восстановительных реакциях при окислении различных органических субстратов.

В свете выше сказанного, диссертационная работа Еникеевой Камилы Руслановны «Диалкилфосфорилпиридины и – хинолины и их комплексы с некоторыми 3*d*- и 3*f*-металлами», без сомнения направлена на решение актуальных задач в области химии элементоорганической химии. Основной целью диссертации является синтез диалкилфосфорилпиридонов и –хинолинов и их комплексов с некоторыми металлами

для выявления потенциала их каталитических, биологических и люминесцентных свойств для практического применения.

**Научная новизна диссертационной работы Еникеевой К.Р.** заключается в разработке оригинальных методов синтеза ранее не описанных N-гетероциклических фосфиноксидов циклического и ациклического строения с набором различных алкильных заместителей у атома фосфора. Предложенные методики вносят вклад в развитие органической химии и химии элементоорганических соединений. В свою очередь разработка методов синтеза комплексов с  $3d$  – и  $4f$  –металлами и их комплексное исследование также является оригинальным, новым исследованием в области координационной химии.

### **Структура и содержание работы**

Диссертация Еникеевой Камилы Руслановны изложена на 222 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (257 наименований). Диссертация содержит 23 таблицы, 59 рисунков и 87 схем.

Во введении автор приводит убедительное обоснование актуальности работы, постановки цели исследования, а также ее научной новизны и практической значимости.

### **Литературный обзор.**

В диссертации представлен литературный обзор по теме «Синтез и структура комплексов переходных металлов IV и VI периодов на основе фосфорилсодержащих  $Nsp_2O$ -лигандов». Выбор данной темы логичен и полностью соответствует содержанию основной части работы. В обзоре обобщено и систематизировано большое количество работ посвященных разработке методов синтеза различных комплексных соединений с использованием фосфорорганических лигандов. Наибольшее внимание уделено описанию комплексов титана, железа, меди, цинка,  $4f$  - элементов. Приведенные литературные данные о теоретической и практической значимости данных исследований для развития современной органической и элементоорганической химии также свидетельствуют об актуальности поставленной цели исследования. Литературный обзор, по сути, представляет аналитическое исследование научной проблемы, которой посвящена диссертационная работа в целом и может быть опубликован в виде отдельной научной статьи.

### **Обсуждение результатов.**

Во второй главе автором представлены собственные результаты, полученные при решении поставленных задач. Раздел «Обсуждение результатов» написан достаточно подробно. Автор детально описал методы синтеза новых N, O-лигандов -

диалкилфосфорилпиридинов и хинолинов. Для доказательства строения полученных соединений были использованы методы ИК-, УФ-, а также мультядерной ЯМР спектроскопии. Кроме того, для полученных лигандов были проведены рентренокструктурные исследования. Совокупность перечисленных физико-химических методов позволяют однозначно утверждать о строении синтезированных лигандов.

Вторым этапом диссертационной работы Еникеевой К.Р. являлось изучение комплексообразования полученных лигандов с ионами 3*d*- и 4*f*-металлов. Автором установлено, что синтезированные диалкилфосфорилпиридины и хинолины проявляют N, O-хелатную и O-монодентатную координацию, при этом количество координирующих ион металла лигандов определяется размером хелатного угла, стерической загруженностью, гибкостью лиганда и природой противоиона. Все синтезированные комплексы детально исследованы. Для ряда комплексов проведены фото-физические исследования, которые показали перспективность исследуемых комплексов в качестве перспективных светоизлучающих материалов. Представляет самостоятельный интерес исследование каталитических свойств полученных комплексов, а также биологические исследования.

#### **Экспериментальная часть**

Данный раздел содержит информацию о синтезе и методах анализа, полученных в рамках диссертационной работы новых соединений. Строение и состав всех полученных автором соединений убедительно доказано с использованием современных спектральных методов. Методы синтеза изложены чётко и содержат основные этапы: непосредственно синтез, выделение соединений в индивидуальном виде и анализ спектральные данные.

В целом, Еникеевой К.Р. выполнено глубокое научное исследование в области химии элементоорганических соединений. Работа Еникеевой К.Р. имеет высокую **теоретическую и практическую значимость.**

Автореферат полностью соответствует диссертации. Полученные при выполнении диссертации результаты опубликованы в 6 научных статьях и представлены на 11 научных конференциях различного уровня.

#### **Выводы**

Представленные в диссертационной работе Еникеевой Камилы Руслановны выводы отражают суть полученных результатов и полностью соответствуют целям диссертационной работы и соответствуют приведенным в рамках работы исследованиям. Привлечение современных физико-химических методов анализа для установления строения полученных соединений не вызывает сомнений в обоснованности сделанных выводов. Для полученных впервые соединений приводятся данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , ИК-

УФ-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Элементный анализ подтверждает состав полученных продуктов.

Полученные в диссертации результаты представляют научно-практический интерес и могут быть использованы в научных исследованиях в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Институте химии растворов им. Г.А.Крестова РАН и других ведущих научно-исследовательских коллективах, занимающихся синтезом органических соединений.

### **Замечания**

В целом диссертационная работа Еникеевой Камилы Руслановны изложена достаточно ясным, понятным языком и является хорошей квалификационной работой на соискание учёной степени кандидат химических наук по специальности химия элементоорганических соединений. Принципиальные замечания по диссертации отсутствуют.

### **Заключение по работе**

В работе Еникеевой Камилы Руслановны содержится решение важной для элементоорганической химии задачи по разработке эффективных методов синтеза диалкилфосфорилпиридинов, – хинолинов и их комплексов с некоторыми *3d*- и *3f*-металлами. Полученные результаты имеют ярко выраженный инновационный потенциал и представляют интерес для создания на их основе новых материалов.

Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений по ряду пунктов: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтез элементоорганических соединений; 4. Развитие теории химического строения элементоорганических соединений. Диссертация соответствует критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор Еникеева Камила Руслановна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертационную работу Еникеевой Камилы Руслановны «Диалкилфосфорилпиридины и – хинолины и их комплексы с некоторыми *3d*- и *3f*-

металлами» обсуждён и утверждён на научном семинаре лаборатории фосфорорганических соединений ИНОС РАН, протокол № 3 от 29 мая 2023 года.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией фосфорорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Бредем Валерием Кузьмичём.

30.05.2023 г.

Брель Валерий Кузьмич

Должность: заведующий лабораторией фосфорорганических соединений,  
главный научный сотрудник  
Телефон: +7(499)135-63-73  
e-mail: v\_brel@mail.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
Адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

