“УТВЕРЖДАЮ”

Директор

ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, д.х.н.

_____А. А. Онищук

“ 31 ” 05 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Налибаевой Арайлым Муратовне

на тему: «Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В последние годы химия элементоорганических соединений, в том числе фосфорорганических, интенсивно развивается, благодаря широкому применению этих соединений как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте. Перспективным направлением такого развития является синтез функциональных фосфитов и фосфатов, содержащих фторалкильные заместители. Действительно, фторсодержащие ациклические и циклические фосфиты и фосфаты находят широкое применение как эффективные антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для дизайна металлокомплексов различного назначения и строительные блоки для органического синтеза. В связи с этим разработка удобных подходов к синтезу ранее не известных или труднодоступных фторсодержащих фосфитов и фосфатов и исследование их свойств остается одной из важных задач элементоорганической химии. В связи с этим диссертационная работа А. М. Налибаевой, посвященная химии фторсодержащих фосфитов и фосфатов, является **актуальной** и вносит заметный вклад в разработку методов синтеза востребованных практикой фосфорорганических соединений.

Конкретная цель диссертации – направленный синтез новых представителей фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами, а также изучение их свойств.

Рукопись диссертации (206 страниц машинописного текста) построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 291 источник.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу данных о синтезе и практически полезных свойствах фторсодержащих органических фосфитов и фосфатов. Достаточно полный и критический анализ процитированных в литературном обзоре работ, по сути, представляет собой обоснование правомерности проведения автором собственных исследований и позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, основные работы в этом направлении относятся к созданию и развитию методов синтеза симметричных фторсодержащих фосфитов и фосфатов, получаемых с использованием в качестве фосфорилирующих агентов трихлорида фосфора или его оксида. Гораздо меньше сведений о синтезе фторированных фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами, которые синтезируют, как правило, на основе монохлор- или дихлорпроизводных фосфора. Фрагментарно представлены в литературе данные о фторированных амидофосфитах, циклических фосфитах и фосфатах. Наконец, известные до настоящей работы отдельные представители фторсодержащих органических фосфитов и фосфатов уже зарекомендовали себя как антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для металлокомплексов.

Во второй главе обсуждаются результаты собственных исследований автора, среди которых, в первую очередь, необходимо отметить следующие моменты.

Автором разработаны удобные методы синтеза ранее не известных полифторалкилфосфитов и -фосфатов с аллильными, пропаргильными, амидными или нитрильными заместителями, а также полифторалкилированных пяти- и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов.

Изучены закономерности и особенности реакции полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым или пропаргиловым спиртами, протекающей в присутствии триэтиламина при пониженной температуре и приводящей к хемоселективному образованию соответствующих диаллил- или дипропаргилполифторалкилфосфитов.

Последние легко подвергаются фосфит-фосфонатной и прототропной изомеризации, образуя полифторалкил(2-пропинил)(1-пропинил)фосфонаты.

Показано, что полифторалкилдихлорфосфаты реагируют с пропаргиловым спиртом в системе пиридин/толуол, образуя дипропаргилполифторалкилфосфаты, тройные связи в которых устойчивы к прототропной изомеризации, но способны участвовать в реакции азид-алкинового циклоприсоединения.

В работе синтезирован широкий ряд полифторалкилированных фосфорсодержащих гетероциклических соединений с трех- или четырехкоординированным атомом фосфора - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы и -фосфоринаны. Следует отметить, что для конструирования указанных гетероциклов автором использовано два подхода: реакция 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов и -фосфоринанов с полифторалканолами в присутствии триэтиламина или замещение-циклизация полифторалкилдихлорфосфитов и -фосфатов с алкандиолами в присутствии основания. Установлено, что синтезированные 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы и фосфоринаны, содержащие метильный заместитель в кольце, существуют в виде *цис*-, *транс*-изомеров с преобладающим содержанием *транс*-изомера для диоксафосфоланов и *цис*-изомера для диоксафосфоринанов.

Разработаны препаративные методы синтеза полифторалкиламидо- и диамидофосфитов: взаимодействием бис(полифторалкил)хлор- или полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами, а также реакцией диорганиламидодихлорфосфитов с трифторэтанолом.

Изучена реакция бис(полифторалкил)хлорфосфатов и 3-гидроксипропанонитрила в системе пиридин/диэтиловый эфир, приводящая к функциональным бис(полифторалкил)(2-цианоэтил)фосфатам.

С точки зрения практического применения результатов диссертации, в первую очередь, следует отметить перспективность использования синтезированных соединений в качестве экстрагентов тяжелых металлов и прекурсоров лекарственных препаратов. Автором отработаны условия укрупненных синтезов фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов, наработаны их опытные партии и изучены экстракционные свойства. Среди синтезированных фторсодержащих фосфитов и фосфатов выявлены соединения, проявляющие выраженные

экстракционные свойства по отношению к тяжелым металлам, что открывает перспективы для их дальнейшего использования в гидрометаллургии Казахстана. При исследовании фармакологических свойств дипропаргилполифторалкилфосфатов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринан-2-оксидов выявлены соединения, оказывающие бактерицидное действие на штаммы *Escherichia coli, Staphylococcus aureus,* и *Pseudomonas aeruginosa*.

Таким образом, настоящая работа вносит существенный вклад в развитие химии органических фосфитов и фосфатов и обогащает элементоорганический синтез удобными препаративными методами синтеза новых представителей фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов – практически востребованных классов органических соединений фосфора.

В третьей главе диссертационной работы автор приводит достаточно подробные детали выполненных им экспериментов. Эта часть работы свидетельствует о том, что диссертант в совершенстве владеет современными методами работы химика-органика. Для установления структуры индивидуальных соединений и интерпретации полученных результатов автор умело использует современные физико-химические методы исследований: ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P), в том числе двумерные гомо- и гетероядерные методы спектроскопии ЯМР: COSY, HSQC, HMBC, ИК спектроскопию. Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа.

Исследования по теме диссертации проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН, проект: «Развитие методологии органического и элементоорганического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием суперосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Отдельные разделы работы выполнялись в рамках проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов».

Все полученные А. М. Налибаевой результаты достоверны, обладают несомненной научной новизной и вносят существенный вклад в химию

фосфорорганических соединений, в первую очередь, в химию органических фосфитов и фосфатов.

Поводов для принципиальной критики работа А. М. Налибаевой не вызывает. Несколько вопросов и замечаний.

1. Для синтеза целевых фторсодержащих фосфитов и фосфатов в качестве исходных в работе использованы галогениды фосфора с фторалкоксильными заместителями или перфторалканолы. Хотелось бы видеть в диссертации более четкое сравнение этих реакций с аналогичными соединениями, не содержащими атомов фтора.

2. Выход синтезированных смешанных фторсодержащих фосфитов и фосфатов, как правило, не превышавет 60-80%. С чем это связано? С образованием побочных продуктов? Если, да, то каких?

3. Нет в диссертации также ответа на вопрос, чем определялся выбор используемых в реакциях оснований (триэтиламин, пиридин) и органических растворителей?

4. Насколько перспективно дальнейшее практическое использование разработанных автором новых эффективных экстрагентов тяжелых металлов?

В целом, данная работа выполнена на высоком научном уровне. Достоверность и новизна основных выводов диссертации, базирующихся на серьезном и качественном объеме полученных данных, не вызывает сомнения.

Основные результаты исследований прошли хорошую апробацию: список публикаций автора включает 8 научных статей, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах (ЖОрХ, ЖОХ), 1 статья в журнале из перечня ВАК для химических наук (Бутлеровские сообщения), 1 статья в журнале, цитируемом в международных базах данных Web of Science и Scopus (News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan) и 1 статья в журнале из перечня ВАК для биологических наук (Изв. ИГУ. Сер. биол. экол.). Отдельные результаты работы также были представлены на 5-ти конференциях. Содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и представленных публикациях.

Результаты работы А. М. Налибаевой могут быть рекомендованы к использованию в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского

РАН, Институте химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутском государственном университете путей сообщения, Институте топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Институте химических наук им. А. Б. Бектурова, Казахском национальном университете им. аль-Фараби, Казахстанско-Британском техническом университете, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Московском, Казанском и Иркутском государственных университетах и других научно-исследовательских центрах, занимающихся органической и элементоорганической химией.

Таким образом, настоящая диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости является научно-квалификационной работой, представляющей значительный теоретический и практический интерес, и полностью соответствует требованиям ВАК РФ (п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Налибаева Арайлым Муратовна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертационную работу Налибаевой А.М. заслушан и утвержден на заседании лаборатории магнитных явлений (протокол № 12 от 31 мая 2021 года).

Главный научный сотрудник
Лаборатории магнитных явлений
ФГБУН Института химической кинетики
и горения им. В. В. Воеводского СО РАН
доктор химических наук,
профессор Василевский Сергей Францевич

Тел: +7 (383) 333-33-47
E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru
Почтовый адрес: ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090
Дата 31.05.2021