

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИРИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 15 сентября 2020 г № 13

О присуждении **Литвинцеву Юрию Игоревичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез фосфорилированных пиридинов и имидазолов на основе элементарного фосфора» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 30 января 2020 г., протокол № 2 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Литвинцев Юрий Игоревич, 1991 года рождения, в 2015 г. окончил ФГБОУ ВПО «Ангарскую государственную техническую академию» с присвоением квалификации магистра по специальности 18.04.01 Химическая технология.

С 14 сентября 2015 г. по 31 августа 2019 г. обучался в очной аспирантуре по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. В настоящее время является ассистентом кафедры химической технологии топлива ФГБОУ ВО «Ангарского государственного технического университета».

Диссертация выполнена в лаборатории непредельных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук Малышева Светлана Филипповна, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория непредельных гетероатомных соединений, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Барышок Виктор Петрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра химической технологии, профессор;

2. Ясько Светлана Витальевна, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техносферной безопасности, доцент,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск в своем положительном заключении, подписанном

Кижняевым Валерием Николаевичем, доктором химических наук, профессором кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, указала, что актуальность исследования обусловлена тем, что различные комплексы фосфинов и их халькогенидов используются для разработки оптоэлектронных устройств, термостойких фотоматериалов, в качестве добавок к электролиту для литий-ионных аккумуляторов, прекурсоров радиофармацевтических препаратов для диагностики и лечения расстройств, а также в качестве строительных блоков. Однако, традиционные способы получения органических фосфинов и фосфиноксидов, базирующиеся на хлорных технологиях (с использованием хлоридов и хлорокиси фосфора), являются энергозатратными и экологически мало приемлемыми, поскольку сопровождаются образованием больших количеств трудно утилизируемых и вредных отходов производства. Большую роль в решении этой практически важной проблемы играет открытая ранее реакция Трофимова-Гусаровой – фосфорилирование органических соединений элементарным фосфором в присутствии сильных оснований. Автором продолжено исследование в области поиска новых электрофильных реагентов, способных в этих условиях формировать связь углерод-фосфор, в результате чего разработаны удобные подходы к синтезу фосфорилированных пиридинов и имидазолов. Все полученные Ю.И. Литвинцевым результаты достоверны, обладают несомненной научной новизной и вносят существенный вклад в химию фосфорорганических соединений.

Замечания и вопросы по диссертации касаются возможности образования солей пиридиния при кватернизации трис(2-пиридил)фосфина алкилгалогенидами, доступности исходных субстратов, различия их поведения при фосфорилировании красным фосфором, миграции положительного заряда в структуре имидазолия, применения ионных жидкостей в качестве протонпроводящей мембраны.

Диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости, несомненно, удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), а ее автор – Литвинцев Юрий Игоревич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 9 работ; **4 работы опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Synlett», 4 стр.; 1 статья в журнале «Tetrahedron Letters», 4 стр.; 1 статья в журнале «Mendeleev Communications», 3 стр.; 1 статья в журнале AIP Conference Proceedings, 5 стр.) и 1 работа опубликована в журнале из перечня ВАК («Бутлеровские сообщения», 6 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации

посвящены поиску удобных походов к синтезу пиридилсодержащих фосфинов, фосфиноксидов, а также гипофосфитов 1-*H* и 1-органил-3*H*-имидазолия на основе элементарного фосфора.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Malysheva S. F., Gusarova N. K., Belogorlova N. A., Sutyryna A. O., Litvintsev Yu. I., Sterkhova I. V., Artem'ev Al. V. Efficient One-Pot Synthesis of Mono- and Bis[di(2-pyridyl)phosphine Oxides] from Tris(2-pyridyl)phosphine // *Synlett* – 2016 – V. 27 – N. 17 – P. 2451–2454.

2. Malysheva S. F., Belogorlova N. A., Kuimov V. A., Litvintsev Yu. I., Sterkhova I. V., Albanov A. I., Gusarova N. K., Trofimov B. A. PCl_3 - and organometallics-free synthesis of tris(2-picolyl)phosphine oxide from elemental phosphorus and 2-(chloromethyl)pyridine hydrochloride // *Tetrahedron Letters* – 2018. – V. 59. – P. 723-726.

3. Malysheva S. F., Kuimov V. A., Trofimov A. B., Belogorlova N. A., Litvintsev Yu. I., Belogolova A. M., Gusarova N. K., Trofimov B. A. 2-Halopyridines in the triple reaction in the $\text{Pn}/\text{KOH}/\text{DMSO}$ system to form tri(2-pyridyl)phosphine: experimental and quantum-chemical dissimilarities // *Mendeleev Communications* – 2018. – V. 28 – P. 472-474.

На диссертацию поступили положительные отзывы от д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); к.х.н. Хасиятуллиной Н.Р. и д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Миронова В.Ф. (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН); д.х.н., проф. Верещагиной Я.А. (Казанский (Приволжский) федеральный университет).

В отзывах отмечается, что диссертационная работа выполнена в актуальной области, к ее достоинствам следует отнести современные подходы к направленному синтезу фосфорорганических соединений и исследованию их структуры; автореферат написан на хорошем научном языке, четко поставлены цели и задачи исследования, грамотно сформулированы выводы работы

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся особенностей протекания реакции 2-хлорметил- и 2-хлорпиридина с красным и белым фосфором, возможности гидролиза 2-хлорметилпиридина в сверхосновной среде, использования классической методики кватернизации фосфинов.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области химии элементоорганических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью своими достижениями в области органической химии, в том числе химии гетероциклических и фосфорорганических соединений, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– разработан оригинальный одностадийный и эффективный метод синтеза востребованного трис(2-пиридилметил)фосфиноксида на основе прямого

хемоселективного фосфорилирования 2-хлорметилпиридина красным фосфором в системе КОН/толуол/вода/катализатор межфазного переноса;

- впервые реализована реакция доступного 2-хлорпиридина с красным фосфором, протекающая в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО и приводящая к трис(2-пиридил)фосфину – эффективному лиганду и реакционноспособному строительному блоку для элементоорганического синтеза;

- предложен однореакторный метод синтеза новых функциональных (с несколькими пиридиновыми циклами) третичных дифосфиноксидов путем последовательной обработки трис(2-пиридил)фосфина органическими дигалогенидами и водным КОН;

- обнаружено, что красный фосфор вступает в реакцию с 1-*H*- или 1-органилимидазолами в системе КОН/EtOH/(H₂O), образуя гипофосфиты 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия, обладающие выраженными свойствами протонпроводящих ионных жидкостей.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- на примере 2-хлорметил- и 2-хлорпиридинов получены фундаментальные данные об оригинальной реакции электрофилов с элементарным фосфором в присутствии сверхоснований, протекающей через стадию генерирования полифосфид- и полифосфинит-анионов и приводящей к прямому образованию связей Csp³-P(O) и Csp²-P;

- на основе трис(2-пиридил)фосфина и органических дигалогенидов разработан новый удобный подход к синтезу востребованных полифункциональных органил{бис[ди(2-пиридил)]фосфиноксидов}.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны технологически и экологически приемлемые, “бесхлорные” (без использования хлоридов фосфора) способы получения эффективных полидентатных лигандов и полифункциональных строительных блоков - трис(2-пиридил)фосфина и трис(2-пиридилметил)фосфиноксида, основанные на реакциях прямого фосфорилирования 2-хлор- и 2-хлорметилпиридинов элементарным фосфором в присутствии сверхсильных оснований;

- синтезированные из трис(2-пиридил)фосфина и органических дигалогенидов дифосфиноксиды, содержащие в молекуле несколько пиридиновых циклов, являются эффективными лигандами для дизайна люминесцентных металлокомплексов;

- на основе оригинальной реакции красного фосфора с 1-*H*- и 1-органилимидазолами разработан удобный “бесхлорный” метод синтеза гипофосфитов 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия - перспективных протонпроводящих ионных жидкостей, которые, в частности, позволяют увеличить электропроводность полиэтилентерефталата (промышленный диэлектрик) на 7 порядков.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

