

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 13 февраля 2018 г. № _

О присуждении **Матвеевой Елене Александровне**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез органических фосфинов и их производных с объемными заместителями на основе элементарного фосфора» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 5 декабря 2017 г., протокол № 12 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 Матвеева Елена Александровна, 1992 года рождения, в 2014 г. окончила ФГБОУ ВПО Иркутский государственный технический университет, физико-технический институт.

С 5 ноября 2014 г. по 23 июля 2017 г. обучалась в очной аспирантуре по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

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

Научный руководитель – кандидат химических наук Куимов Владимир Анатольевич, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория неопределенных гетероатомных соединений, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет путей сообщения, кафедра техносферной безопасности, профессор;

2. Сокольникова Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет, кафедра теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов, доцент,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск в своем положительном заключении, подписанном Пай Зинаидой Петровной, доктором технических наук, заведующей лабораторией каталитического жидкофазного синтеза органических соединений и Родиковой Юлией Анатольевной, кандидатом химических наук, научным сотрудником группы катализаторов и процессов на основе гетерополиоксидов, указала, что

актуальность исследования органических производных фосфора с объемными заместителями подтверждается их широким применением в качестве пластификаторов, эмульгаторов, экстрагентов, биологически активных препаратов, присадок к горючим и смазочным материалам и др. Однако сегодня их синтез базируется на использовании галогенидов фосфора и металлоорганических веществ, что приводит к образованию токсичных сточных вод и коррозии оборудования. Фосфорилирование органических соединений элементарным фосфором (в первую очередь нетоксичным и негорючим красным) является одним из наиболее удобных и перспективных путей формирования связи С-Р и синтеза фосфинов и фосфиноксидов, являющихся ключевыми объектами в химии фосфорорганических соединений и широко используемых для создания лигандов и дизайна катализаторов. Диссертационная работа автора, посвященная направленной синтезу ряда новых или ранее труднодоступных фосфорорганических соединений с объемными заместителями путем взаимодействия красного фосфора (или генерируемого из него фосфина) с замещенными стиrolами, галогенидами аренов и фуллереном C_{60} в присутствии сверхосновных каталитических систем является актуальной и важной с практической точки зрения. Следует отметить, что полученные в работе результаты обладают достаточной научной новизной и имеют широкую практическую значимость. Диссертационная работа выполнена на высоком уровне. Автором проведен большой объем экспериментальных исследований с привлечением современных методов характеристики органических соединений. Достоверность и новизна основных выводов не вызывает сомнений. Автореферат и публикации автора достаточно полно отражают основное содержание и выводы диссертации.

Замечания и вопросы по диссертации касаются названия диссертации; выбора реакции кросс-сочетания; препаративности реакции красного фосфора с винил(триметил)силаном; большого количества подразделов в литературном обзоре; роли гидрохинона в изучаемых реакциях; некоторых неточностей и опечаток в тексте.

Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, а также объему и достигнутым результатам полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а также соответствует паспорту специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а её автор – Матвеева Елена Александровна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, все по теме диссертации; **8 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (2 статьи в журнале «Tetrahedron», по 7 и 8 стр.; 1 статья в журнале «Inorganic Chemistry Communications», 4 стр.; 2 статьи в журнале «Mendeleev Communications», по 2 и 3 стр.; 1 статья в журнале «Журнал общей химии», 3 стр.; 1 статья в журнале «Доклады академии наук», 4 стр.; 1 статья в журнале «Журнал органической

химии», 3 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 развитию прямых реакций элементного фосфора со слабыми электрофилами и разработке препаративных методов синтеза новых (или ранее труднодоступных) представителей таких важных классов фосфорорганических соединений, как органические фосфины, фосфиноксиды и фофиновые кислоты с объемными заместителями.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Artem'ev, A. V. Reaction of elemental phosphorus with α -methylstyrenes: one-pot synthesis of secondary and tertiary phosphines, prospective bulky ligands for Pd(II) catalysts / A. V. Artem'ev, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, N. A. Belogorlova, B. G. Sukhov, A. O. Sutyryna, E. A. Matveeva, S. F. Vasilevsky, A. I. Govdi, Y. V. Gatilov, A. I. Albanov, B. A. Trofimov // *Tetrahedron*. – 2016. – Vol. 72. – P. 443-450.

2. Kuimov, V. A. Reaction of 1-bromonaphthalene with PH_3 in the *t*-BuOK/DMSO system: PCl_3 -free synthesis of di(1-naphthyl)phosphine and its oxide / V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, S. S. Khutsishvili, T. I. Vakul'skaya, L. M. Sinegovskaya, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Tetrahedron*. – 2017. – Vol. 73. – P. 4723-4729.

3. Artem'ev, A. V. A new access to tri(1-naphthyl)phosphine and its catalytically active palladacycles and luminescent Cu(I) complex / A. V. Artem'ev, V. A. Kuimov, E. A. Matveeva, I. Yu. Bagryanskaya, A. I. Govdi, S. F. Vasilevsky, M. I. Rakhmanova, D. O. Samultsev, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – 86. – P. 94-97.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от академика РАН Чупахина О.Н. (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН), д.х.н., профессора Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); к.х.н., доцента Ясько С.В. (Иркутский государственный университет путей сообщения), к.х.н. Петрушенко И.К. (Иркутский национальный исследовательский технический университет).

В отзывах отмечается, что работа производит благоприятное впечатление как полноценное экспериментальное исследование с четко поставленной целью. Работа имеет высокую научную ценность, ее результаты вносят существенный вклад в развитие химии фосфорорганических соединений, а также в понимание синтетических возможностей элементного фосфора. Отмечается высокий уровень журналов, в которых представлены публикации.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований синтезированы ранее неизвестные или

труднодоступные органические фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты с объемными радикалами:

- разработаны удобные бесхлорные методы синтеза ранее неизвестных или труднодоступных органических фосфинов и их производных на основе прямых реакций элементарного фосфора со слабоэлектрофильными реагентами (замещенные стиролы, винилсиланы, галогениды аренов) в сверхосновных системах типа гидроксид (или алкоксид) щелочного металла/ДМСО;

- предложен удобный метод синтеза ди- и три(1-нафтил)фосфинов на основе реакции фосфина с 1-бромнафталином в системе КОН/ДМСО(H_2O);

- реализована реакция фуллерена C_{60} с фосфином и вторичными фосфинами, в результате чего синтезированы функциональные фосфорсодержащие фуллерены.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- получены новые данные о закономерностях реакций фосфорилирования электрофилов элементарным фосфором в присутствии сильных оснований, что вносит существенный вклад в теоретическую и синтетическую химию фосфорорганических соединений и открывает прямые и удобные пути синтеза органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот;

- впервые осуществлено прямое фосфорилирование винилсиланов элементарным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО, в результате чего получена 2-(триметилсилил)этилфосфиновая кислота;

- изучена реакция фосфина (PH_3) и вторичных фосфинов с фуллереном C_{60} в различных каталитических системах;

- исследована каталитическая активность палладиевых комплексов, синтезированных на основе полученных трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина.

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

- на основе доступных исходных реагентов (замещенные стиролы, галогениды аренов, элементарный фосфор) разработаны препаративные методы синтеза ранее неизвестных или труднодоступных ключевых фосфорорганических соединений - органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот;

- предложены эффективные методы синтеза функциональных фосфорсодержащих фуллеренов - перспективных прекурсоров лекарственных средств, а также интермедиатов для дизайна веществ и материалов специального назначения;

- получены данные о практическом использовании синтезированных фосфорорганических соединений в качестве лигандов для дизайна металлокомплексов различного назначения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

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

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является логическим продолжением развития оригинальной реакции фосфорилирования органических соединений элементарным фосфором в присутствии сильных оснований и посвящена поиску новых электрофильных реагентов и синтезу востребованных фосфорорганических соединений;

- для доказательства строения синтезированных соединений использованы современные инструментальные методы: ЯМР- (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P), ИК-, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный и элементный анализ, масс-спектрометрия.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании, выполнении и анализе экспериментов, обработке и интерпретации полученных спектральных данных, написании и подготовке публикаций по выполненной работе, а также представлении полученных выводов широкой научной общественности.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Матвеевой Е.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в развитие новых прямых реакций элементарного фосфора с электрофилами в присутствии сильных оснований и обогащает химию элементоорганических соединений удобными препаративными методами синтеза новых (или ранее труднодоступных) представителей таких важных классов фосфорорганических соединений, как органические фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты.

На заседании 13 февраля 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Матвеевой Е. А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 31 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 25, против - нет, недействительных бюллетеней - 1.

Председатель

диссертационного совета

академик

Трофимов Борис Александрович

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

15.02.2018

