

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 25 июня 2019 г № 5

О присуждении **Тележкину Антону Алексеевичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фосфорилирование азинов вторичными фосфинхалькогенидами, индуцируемое электронодефицитными ацетиленами» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 23 апреля 2019 г., протокол № 3 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 Тележкин Антон Алексеевич, 1992 года рождения, в 2015 г. окончил ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», химический факультет.

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.

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

Научный руководитель – кандидат химических наук Волков Павел 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. Орел Владимир Борисович, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, лаборатория квантовой химии, старший научный сотрудник,

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, г. Новосибирск в своем положительном заключении, подписанном Сергеем Францевичем Василевским, доктором химических наук, главным научным сотрудником, руководителем группы Спин-меченых и ацетиленовых соединений, указала, что актуальность

исследования обусловлена тем, что фосфорилированные азины находят широкое применение как эффективные лиганды для дизайна металлокомплексов различного назначения, прекурсоры фармакологически активных соединений, материалы для микро- и наноэлектроники и строительные блоки для органического синтеза. Основное внимание в диссертации уделено разработке оригинальных реакций азинов с вторичными фосфинхалькогенидами и электронодефицитными ацетиленами и синтезу на основе этих реакций ранее неизвестных или труднодоступных фосфорилированных азинов и дигидроазинов. 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. Полученные автором результаты вносят существенный вклад в химию фосфорорганических соединений (в первую очередь вторичных фосфинхалькогенидов), а также в химию азинов и ацетиленов.

Замечания и вопросы по диссертации касаются альтернативного объяснения инертности 2-метилпиридина в $S_N^H Ag$ реакции, возможности образования дивинилсульфидов при замене фосфинселенидов на фосфинсульфиды, проведения реакции хинолинов и ацилацетиленов с фосфинселенидами, использования сильных оснований для окисления дигидроизохинолинов.

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 – Тележкин Антон Алексеевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 12 работ; **8 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в журнале «Chemical Communications», 4 стр.; 1 статья в журнале «Organic Letters», 4 стр.; 2 статьи в журнале «Mendeleev Communications», по 2 и 3 стр.; 1 статья в журнале «Journal of Organometallic Chemistry», 7 стр.; 3 статьи в «Журнале общей химии», по 3, 4 и 7 стр.) и 1 работа опубликована в журнале из перечня ВАК («Бутлеровские сообщения», 7 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 изучению некаталитических реакций вторичных фосфинхалькогенидов с азинами в присутствии электронодефицитных ацетиленов и созданию на основе этих реакций одностадийных методов синтеза новых фосфорилированных азинов и дигидроазинов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Trofimov B. A., Volkov P. A., Khrapova K. O., Telezhkin A. A., Ivanova N. I., Albanov A. I., Gusarova N. K., Chupakhin O. N. Metal-free site selective cross-coupling of pyridines with secondary phosphine chalcogenides using acylacetylenes as oxidants // Chem. Commun. – 2018. – V. 54. – P. 3371–3374.

2. Volkov P. A., Khrapova K. O., Telezhkin A. A., Ivanova N. I., Albanov A. I., Gusarova N. K., Trofimov B. A. Catalyst-free phosphorylation of acridine with secondary phosphine chalcogenides: Nucleophilic addition vs S_N^H Ar reaction // Org. Lett. – 2018. – V. 20. – P. 7388–7391.

3. Volkov P. A., Gusarova N. K., Khrapova K. O., Telezhkin A. A., Ivanova N. I., Albanov A. I., Trofimov B. A. Catalyst-free selenylation of acylacetylenes with secondary phosphine selenides and water: A short-cut to bis(2-acylvinyl) selenides // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 867. – P. 79–85.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., академика Чарушина В.Н. (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН); д.х.н., проф. Васильева А.В. (Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет); д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); д.х.н., проф. Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); к.х.н. Михайленко В.Л. (Иркутский государственный университет).

В отзывах отмечается, что в результате проделанной работы получены новые серии фосфорилированных азинов. Для некоторых веществ найдена биологическая активность, что создает хорошие предпосылки для их дальнейшего практического применения. Диссертантом внесен фундаментальный вклад в развитие методологии нуклеофильного ароматического замещения водорода и впервые показана возможность применения ацилацетиленов в качестве нестандартных окислителей промежуточных σ^H -аддуктов. Выбор объектов исследования, поставленные задачи, методы их решения убедительно обоснованы и аргументированы. Выводы изложены четко, дают ясное представление о новизне полученных результатов и не вызывают сомнений. Как и все работы школы Б.А. Трофимова, представленная диссертация отличается фундаментальностью новых результатов, глубиной их обсуждения, высоким научным уровнем и количеством опубликованных статей.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся возможности использования в качестве нуклеофилов других фосфорорганических реагентов, а в качестве окислителей других алкенов и алкинов с электроноакцепторными заместителями.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области химии элементоорганических соединений и химии ацетиленов, 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:

- разработан удобный метод синтеза 4-(халькогенофосфорил)пиридинов на основе оригинальной реакции региоселективного кросс-сочетания пиридинов с вторичными фосфинхалькогенидами, протекающей с участием ацилацетиленов;
- продемонстрирован некаталитический перенос атома селена от вторичных фосфинселенидов к ацилфенилацетиленам в присутствии воды со стереоселективным образованием *Z,Z*- и *E,Z*-изомеров бис(2-ацилвинил)селенидов;
- реализована реакция хинолинов и изохинолинов с вторичными фосфинхалькогенидами и ацилацетиленами, приводящая к образованию фосфорилированных 1,2-дигидрохинолинов (изохинолинов);
- осуществлено некаталитическое фосфорилирование акридина вторичными фосфинхалькогенидами, на основе которого предложен удобный метод синтеза функциональных фосфорилированных акридинов и дигидроакридинов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- открыта реакция кросс-сочетания пиридинов с вторичными фосфинхалькогенидами, представляющая собой новый тип нуклеофильного замещения атома водорода в гетероароматическом кольце, абсолютной новизной которого является использование в качестве окислителей ацилацетиленов;
- на примере замещенных пиридинов подтвержден общий характер трехкомпонентной реакции между пиридинами, вторичными фосфинхалькогенидами и алкилпропиолатами, протекающей преимущественно по схеме *C*-фосфорилирования/*N*-винилирования;
- впервые показано, что вторичные фосфинселениды по отношению к ацилфенилацетиленам могут выступать как селенирующие агенты;
- впервые реализованы реакции хинолинов, изохинолинов и акридина с вторичными фосфинхалькогенидами и ацилацетиленами.

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

- разработаны эффективные одnoreакторные методы синтеза новых фосфорилированных азинов и дигидроазинов – синтетически и фармакологически перспективных глубокофункционализованных гетероциклических систем;
- на основе доступных исходных соединений разработан атом-экономный и технологичный метод синтеза неизвестных ранее гидрохлоридов и тозилатов халькогенофосфорилпиридинов, обладающих выраженной антимикробной активностью по отношению к неспоровым грамположительным микроорганизмам;
- предложен новый подход к формированию связи углерод-селен и синтезу функциональных бис(2-ацилвинил)селенидов.

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 продолжением систематических исследований по разработке оригинальных реакций азидов с вторичными фосфинхалькогенидами и электронодефицитными ацетиленами;
- для доказательства структуры синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P и ^{77}Se (в том числе 2D методики) ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и ИК спектроскопия, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в выполнении всех этапов диссертационной работы. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, подготовке и написании публикаций.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Тележкина А.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой получена фундаментальная и практически значимая информация об оригинальных реакциях между вторичными фосфинхалькогенидами, азидами и электронодефицитными ацетиленами и на основе этих реакций разработаны новые удобные подходы к синтезу ранее неизвестных или труднодоступных фосфорилированных азидов и дигидроазидов, что имеет существенное значение для химии фосфорорганических и гетероциклических соединений.

На заседании 25 июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Тележкину А.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 21, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
академик



[Handwritten signature]

Трофимов Борис Александрович

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

[Handwritten signature]

Арбузова Светлана Николаевна

27.06.2019