

**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 (ИРХ СО РАН)  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 4 октября 2016 г. № 17

О присуждении **Храповой Ксении Олеговне**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые аспекты химии вторичных фосфинхалькогенидов» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 28 июня 2016 г., протокол № 14 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 Храпова Ксения Олеговна, 1990 года рождения, в 2013 г. окончила ФГБОУ ВПО «Ангарскую государственную техническую академию» (Ангарский государственный технический университет), технологический факультет.

С 30 августа 2013 г. по 29 августа 2016 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 непердельных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Гусарова Нина Кузьминична, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория непердельных гетероатомных соединений, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО Иркутский государственный университет путей сообщения, кафедра техноферной безопасности, профессор;
  2. Барышок Виктор Петрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, кафедра химической технологии, профессор,
- 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 органических производных фосфора, таких как фосфины и

фосфинхалькогениды, подтверждается их широким применением в качестве лигандов для дизайна металлокомплексов различного назначения, эффективных экстрагенов редких и благородных металлов, трансураниевых элементов, антипиренов, прекурсоров лекарственных средств и строительных блоков для органического синтеза. На их основе активно создаются материалы для микро- и наноэлектроники, когерентной и нелинейной оптики. В связи с этим разработка новых методов формирования связи углерод-фосфор остается одной из важных задач элементоорганической химии. Диссертационная работа автора, посвященная дальнейшему развитию химии фосфинхалькогенидов, вносит заметный вклад в разработку новых методов формирования связи углерод-фосфор и синтеза востребованных практикой фосфорорганических соединений. Основное внимание в диссертации уделено получению новой фундаментальной информации о реакционной способности вторичных фосфинхалькогенидов на примере их взаимодействия с альдегидами (присоединение по карбонильной группе в отсутствие растворителя), с гидроксилсодержащими соединениями (окислительное кросс-сочетание с участием  $CCl_4$ ), а также с азинами и ацетиленкарбоксилатами (трехкомпонентная реакция). 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. Диссертация написана хорошим литературным и химическим языком. Содержание диссертации достаточно полно отражено в публикациях. Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

Замечания и вопросы по диссертации касаются региоселективности новой трехкомпонентной реакции; схемы, объясняющей протекание окислительного кросс-сочетания; требований к реакциям «клик»-химии; использования других электронодефицитных ацетиленов; стиля изложения материала в тексте.

Диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости полностью соответствует требованиям ВАК (п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор – Храпова Ксения Олеговна, несомненно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, все по теме диссертации; **9 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (2 статьи в журнале «Tetrahedron Letters», по 3 стр.; 1 статья в журнале «Synthesis», 12 стр.; 3 статьи в журнале «Журнал общей химии», по 3 и 4 стр.; 2 статьи в журнале «Heteroatom Chemistry», по 4 и 6 стр.; 1 статья в журнале «Журнал органической химии», 5 стр.). Все работы выполнены при непосредственном участии соискателя, интересы соавторов не затронуты; авторский вклад более 70%. Публикации посвящены изучению препаративных методов синтеза новых (или ранее труднодоступных) представителей таких важных классов органических соединений, как гидроксилсодержащие третичные



фосфинхалькогениды, производные халькогенофосфиновых кислот, а также глубокофункционализированные дигидропиридины и дигидрохинолины, имеющие в своем составе халькогенофосфорильные заместители и акрилатные группы.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gusarova, N. K. Catalyst- and solvent-free rapid addition of secondary phosphine chalcogenides to aldehydes: another click chemistry / N. K. Gusarova, N. I. Ivanova, P. A. Volkov, K. O. Khrapova, L. I. Larina, V. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov // *Synthesis*. – 2015. – Vol. 47, N 11. – P. 1611-1622.

2. Gusarova, N. K. One-pot reductive *N*-vinylation and C(4)-phosphorylation of pyridines with alkyl propiolates and secondary phosphine chalcogenides / N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, S. N. Arbuzova, K. O. Khrapova, A. I. Albanov, B. I. Smirnov, T. N. Borodina, B. A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* – 2015. – Vol. 56, N 33. – P. 4804-4806.

3. Trofimov, B. A. First examples of the Todd-Atherton-like reaction in the absence of bases / B. A. Trofimov, N. K. Gusarova, P. A. Volkov, N. I. Ivanova, K. O. Khrapova // *Heteroatom Chem.* – 2016. – Vol. 27, N 1. – P. 44-47.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н., профессора Кима Д.Г. (Южно-Уральский государственный университет); д.х.н., профессора Кижняева В.Н., к.х.н., доцента Михайленко В.Л. (Иркутский государственный университет).

В отзывах отмечается, что в представленном реферате не видно принципиально ошибочных положений или неудачных решений. Работа тщательно продумана, хорошо написана и строго подчинена единой мысли. Реферат диссертации дает четкое представление о Храповой К.О. как о сложившемся научном работнике.

Исследование имеет высокую научную ценность, его результаты вносят существенный вклад в развитие органического синтеза. О большой новизне полученных результатов свидетельствует то, что по теме диссертационной работы опубликовано 9 статей в международных и отечественных журналах.

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, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований получена новая фундаментальная информация о реакционной способности вторичных фосфинхалькогенидов:

- изучена оригинальная реакция между вторичными фосфинхалькогенидами, азинами и ацетиленкарбоксилатами, на основе которой разработан регио- и стереоселективный метод синтеза фосфорилированных (*E*)-*N*-этенилдигидроазинов;

- на примере окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов со спиртами и фенолами в среде  $CCl_4$  показана принципиальная возможность протекания реакции типа Атертона-Тодда в отсутствие оснований;
- реализована некаталитическая реакция вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами в отсутствие растворителя;
- разработан удобный метод синтеза функциональных фосфорилированных природных соединений (флавонов и диацетон-*D*-глюкозы) на основе окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с 3-гидрокси- и 5,7-дигидроксифлавонами или диацетон-*D*-глюкозой в системе  $CCl_4/Et_3N$ .

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

- открыто трехкомпонентное взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами и азинами;
- впервые показано, что окислительное кросс-сочетание по типу Атертона-Тодда можно проводить в среде  $CCl_4$  без использования основания;
- впервые установлено, что реакцию некаталитического присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам можно проводить без растворителя.

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

- разработан однореакторный метод синтеза ранее неизвестных *C*(4)-халькогенофосфорильных (*E*)-*N*-этенил-1,4-дигидропиридинов и *C*(1)- или *C*(2)-халькогенофосфорильных (*E*)-*N*-этенил-1,2-дигидрохинолинов - синтетически и фармакологически перспективных глубокофункционализированных гетероциклических систем с ранее неизвестным сочетанием функциональных групп;
- реализована атом-экономная реакция быстрого и практически количественного присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к различным альдегидам в некаталитических условиях и без растворителя, что отвечает требованиям “зеленой химии”;
- получены новые данные по окислительному кросс-сочетанию вторичных фосфинхалькогенидов с природными флавонами и диацетон-*D*-глюкозой;
- предложен оригинальный вариант окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов со спиртами и фенолами в  $CCl_4$  без использования оснований.

**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 эффективных методов синтеза практически полезных гидроксилсодержащих третичных



фосфинхалькогенидов, производных халькогенофосфиновых кислот, а также С-фосфорилированных и N-винилированных азинов (пиридинов и хинолинов);  
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{77}\text{Se}$  (в том числе 2D методики), рентгеноструктурный анализ и ИК спектроскопия, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

**Личный вклад соискателя** заключается в непосредственном активном участии в выполнении всех этапов диссертационной работы. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, формулировке выводов 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 Храповой К.О. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой реализована реакция присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в отсутствие растворителя, предложен оригинальный вариант окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с гидроксисоединениями без использования оснований, открыта трехкомпонентная реакция вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами и азинами, что имеет существенное значение для химии фосфорорганических соединений.

На заседании 4 октября 2016 г. диссертационный совет принял решение присудить Храповой К.О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за - 22, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель

диссертационного совета

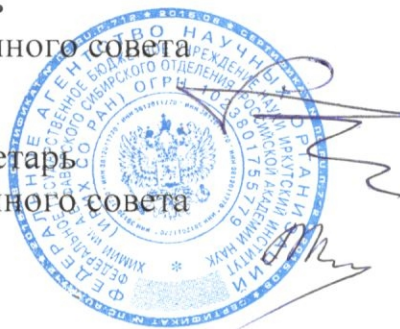
академик

Ученый секретарь

диссертационного совета

д.х.н.

06.10.2016



Трофимов Борис Александрович

Тимохина Людмила Владимировна