

УТВЕРЖДАЮ:

Директор  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Иркутского института химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН  
д.х.н.



Иванов А.В.

"16" марта 2020 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
о диссертации Налибаевой Арайлым Муратовны,  
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация "Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов" выполнена в лаборатории непердельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и в лаборатории прикладных исследований Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (Республика Казахстан).

В период подготовки диссертации соискатель Налибаева Арайлым Муратовна работала в Акционерном обществе «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» младшим, а затем научным сотрудником лаборатории прикладной химии (с января 2015 - по настоящее время); в 2019 году была прикреплена к ФГБУН Иркутскому институту химии им. А.Е. Фаворского СО РАН для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

В 1998 году Налибаева А.М. окончила Международный Казахско-Турецкий университет им. Х.А. Ясави по специальности «Экология и мониторинг» с присвоением квалификации «Эколог».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2018 г. ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Научные руководители – доктор химических наук, профессор Гусарова Нина Кузьминична; работает в должности главного научного сотрудника лаборатории непердельных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН;

– доктор технических наук, профессор Бишимбаева Гаухар Козыкеевна; работает в должности главного научного сотрудника лаборатории прикладных исследований Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (Республика Казахстан).

## ВЫПИСКА

из протокола № 149 от 06 марта 2020 г. заседания специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 25 (из 30) членов специализированной секции Учёного совета (д.х.н. – 10, к.х.н. – 15).

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе соискателя Налибаевой Арайлым Муратовны на тему "Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов".

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ:

Д.х.н., профессор Корчевин Н.А.; д.х.н., профессор Потапов В.А.; д.х.н. Рулёв А.Ю.; д.х.н., профессор Шаинян Б.А., к.х.н. Иванова Н.И.; к.х.н. Ярош Н.О.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н., профессор Корчевин Н.А. (технологический факультет, ФГБОУ ВО Ангарский государственный технический университет); к.х.н. Иванова Нина Ивановна (лаборатория неопределённых гетероатомных соединений, ФГБУН ИриХ СО РАН).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Д.х.н., профессор Корчевин Н.А.:

Почему для синтеза разных целевых соединений использовались разные системы, т.е. различные по природе растворители и основания (например, на слайдах 6, 7, 8-12, 16-18)? Слайд 19: Какое преимущество дает введение различных функциональных групп в синтезированные Вами фосфиты и фосфаты при использовании их в качестве экстрагентов (в отличие, например, от применяемого в гидрометаллургии трибутилфосфата)? Насколько доступны полифторалканола, которые используются в работе в качестве исходных реагентов для получения полифторалкилфосфитов и –фосфатов?

Д.х.н., профессор Потапов В.А.: Слайды 5-7, 10-14, 16-18: Выходы по данным ЯМР большинства синтезированных в работе соединений близки к количественным, тогда как их препаративные выходы от умеренных до хороших. В чем причина различия? Можно ли использовать синтезированные фосфиты и фосфаты в качестве экстрагентов без дальнейшей очистки, т.е. после фильтрации реакционной смеси и удаления из фильтрата растворителя?

Д.х.н., профессор Шаинян Б.А.: Слайды 11, 12, 14: Почему во фторалкильных заместителях синтезированных Вами соединений нет атома фтора при первом углеродном атоме и есть атом водорода при терминальной дифторметильной группе?

Д.х.н. Рулёв А.Ю.: Слайд 5: Что Вы вкладываете в понятие хемоселективности реакции? Слайд 20: В чем заключается научная новизна Ваших методов синтеза полифторалкилированных фосфитов и фосфатов?

Д.х.н. Басенко С.В.: Слайд 19: Вы использовали синтезированные соединения как сорбенты или комплексоны в процессе извлечения технически ценного металла?

К.х.н. Иванова Н.И.: Слайд 5: В каких случаях возможна прототропная изомеризация синтезированных Вами диаллилполифторалкилфосфитов и насколько они устойчивы при нагревании? Есть ли у вас в диссертации примеры симметризации полученных Вами соединений? Слайд 6: Правомерно ли говорить, что на первой стадии реакции образуются дипропаргилполифторалкилфосфиты, если они получены в одну стадию и выделены с препаративным выходом? Почему прототропная изомеризация дипропаргилполифторалкилфосфитов происходит с участием только одного заместителя с тройной связью? Слайды 5, 6, 7: Какие закономерности и особенности реакций полифторалкилдихлорфосфитов и -фосфатов с непредельными спиртами?

К.х.н. Ярош Н.О.: Слайд 19: Уточните, что Вы имеете в виду под технически ценным металлом?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

Д.х.н., профессор Корчевин Н.А.: В автореферате на странице 14 в таблице 4 сбита нумерация 1,3-алкандиолов.

К.х.н. Иванова Н.И.: Следует отредактировать экспериментальный раздел диссертационной работы в части описания выделения продуктов. Неверно писать для агрегатного состояния ряда синтезированных соединений - «прозрачная жидкость».

По итогам обсуждения диссертации "Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов" **принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:**

**Актуальность работы.** Органические фосфиты и фосфаты являются промышленно доступными соединениями, широко используемыми в гидрометаллургии, в химии полимеров, в фармацевтической и текстильной промышленности, в нефтехимии, в сельском хозяйстве, а также в фосфорорганическом синтезе. В последние десятилетия особое внимание привлекают функциональные фосфиты и фосфаты, содержащие фторалкильные заместители. На основе этих соединений уже созданы эффективные антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для металлокомплексов специального назначения,

реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза. Поэтому разработка методов синтеза новых представителей функциональных фторсодержащих фосфитов и фосфатов и исследование их свойств является актуальной задачей. Именно в этой перспективной и важной области химии элементоорганических соединений выполнена настоящая диссертационная работа.

Исследования по теме данной 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 № АР05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов».

**Цель работы:** синтез и изучение свойств новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- изучить закономерности и особенности реакций полифторалкилдихлорфосфитов и -фосфатов с непредельными спиртами;
- разработать удобные подходы к синтезу 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов и определить изомерный состав этих фосфорсодержащих гетероциклических соединений;
- синтезировать новые представители органических амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями;
- на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом разработать препаративный метод синтеза полифторалкилфосфатов с реакционноспособными цианоэтильными группами;
- изучить экстракционные свойства ряда новых синтезированных фторсодержащих фосфитов и фосфатов по отношению к тяжелым металлам в условиях гидрometаллургических производств Казахстана.

**Научная новизна и практическая значимость работы.**

Основным итогом проведенных исследований является создание удобных подходов к синтезу не известных ранее функциональных полифторалкилфосфитов и -фосфатов – практически важных классов фтор- и фосфорсодержащих элементоорганических соединений.

Показано, что полифторалкилдихлорфосфиты в мягких температурных условиях (система  $\text{Et}_3\text{N}$ /органический растворитель) реагируют с аллиловым и пропаргиловым спиртами, образуя соответствующие диаллилполифторалкил- или дипропаргилполифторалкилфосфиты. Обнаружена легкая прототропная и

фосфито-фосфонатная изомеризация дипропаргилполифторалкилфосфитов в соответствующие полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонаты.

На основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргильным спиртом, протекающей в системе пиридин/толуол, получены бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты – реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза, в частности, для синтеза бис(1-бензил-1*H*-1,2,3-триазол-4-ил)полифторалкилфосфатов.

Синтезированы новые функциональные представители фосфорсодержащих гетероциклических соединений - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны (и их 2-оксиды), которые легко образуются из полифторалканолов и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов или 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанов в системе Et<sub>3</sub>N/гексан, а также из алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов или -фосфатов в присутствии основания. Полученные пяти- и шестичленные гетероциклы существуют преимущественно в виде двух изомеров с *цис*- и *транс*-расположением перфторалкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце.

Разработаны два подхода к синтезу полифторалкиламидо- и диамидофосфитов. Взаимодействием бис(полифторалкил)хлор- и полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами синтезированы соответствующие бис(полифторалкил)диорганиламидо- или бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфиты. Бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты можно также легко получать из диорганиламидодихлорфосфитов и трифтор-1-этанола в присутствии триэтиламина.

Функциональные полифторалкилфосфаты с нитрильными заместителями синтезированы на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом в системе пиридин/диэтиловый эфир.

В ходе изучения практически полезных свойств ряда полифторалкилфосфитов и -фосфатов предложены эффективные экстрагенты тяжелых металлов, а также выявлены соединения, обладающие бактерицидными свойствами.

**Достоверность и надежность полученных результатов** обеспечена использованием современных методов синтеза и анализа синтезированных соединений методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, в том числе двумерными гомо- и гетероядерными методами спектроскопии ЯМР: COSY, HSQC, HMBC, ИК спектроскопии и элементного анализа.

**Личный вклад автора.** Включенные в диссертацию результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Соискатель самостоятельно планировал, выполнял и анализировал эксперименты, участвовал в интерпретации полученных результатов, формулировке выводов и написании публикаций.

**Апробация работы и публикации.** Отдельные результаты настоящей работы были представлены на Международных конференциях: «28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC)» (Florence, Italy, 2018); «6th International conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage

System (INESS)» (Astana, Kazakhstan, 2018); «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана» (Алматы, Казахстан, 2019); «II международная научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию высшего образования в Восточной Сибири» (Иркутск, 2019), «VI научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» (Иркутск, 2020).

По материалам диссертации опубликованы 12 работ, в том числе 5 статей в научных журналах, включенных в перечень изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертация отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертационная работа Налибаевой А.М., представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, **соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки.** Она является научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в развитие химии органических фосфитов и фосфатов и обогащает элементоорганический синтез удобными препаративными методами синтеза ранее не известных полифторалкилфосфитов и -фосфатов с аллильными, пропаргильными, амидными или нитрильными заместителями, а также полифторалкилированных пяти- и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов – перспективных реагентов для гидрометаллургии, эффективных антипиренов, добавок к электролитам, прекурсоров лекарственных средств, лигандов для металлокомплексов специального назначения, реакционноспособных строительных блоков для элементоорганического синтеза.

Диссертация "Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов" Налибаевой Арайлым Муратовны рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на заседании специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Присутствовали на заседании 25 членов специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.  
Результаты голосования: "за" – 25, "против" – нет, "воздержалось" – нет.  
Протокол № 149 от 6 марта 2020 г.

Председатель специализированной секции  
"Химия элементоорганических соединений"  
Учёного совета Иркутского института химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН  
д.х.н., профессор, заведующий лабораторией  
халькогенорганических соединений  
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Потапов В.А.

Секретарь специализированной секции  
к.х.н., старший научный сотрудник  
лаборатории функциональных полимеров  
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Болгова Ю.И.

## УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор  
АО «Институт топлива, катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского  
академик НАН РК, д.х.н, профессор  
Журинов М.Ж.  
«15» февраля 2020 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акционерного общества «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» о диссертации Налибаевой Арайлым Муратовны, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Диссертация «Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов» выполнена в лаборатории непердельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИрИХ СО РАН) и в лаборатории прикладных исследований АО «Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (ИТКЭ).

Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов» совместно с ИрИХ СО РАН, а также в рамках Договоров на выполнение НИР между ИТКЭ и ИрИХ СО РАН: № 19 от 06.04.2018 и № 5/1 от 06.02.2019 г.

В период подготовки диссертации соискатель Налибаева Арайлым Муратовна в Акционерном обществе «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» работала младшим, а затем научным сотрудником лаборатории прикладной химии (с января 2015 - по настоящее время); в 2019 году была прикреплена в ИрИХ СО РАН для подготовки диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений без освоения программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре.

В 1998 году Налибаева А.М. окончила Международный Казахско-Турецкий университет им. Х.А. Ясави по специальности «Экология и мониторинг» с присвоением специальности «Эколог».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2018 году ФГБУН Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

### Научные руководители:

*Гусарова Нина Кузьминична*, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории непердельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН;  
*Бишимбаева Гаухар Козыкеевна*, доктор технических наук, профессор,

главный научный сотрудник лаборатории прикладных исследований АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Алматы, Казахстан).

## ВЫПИСКА

из протокола №2 от «11» февраля 2020 г. расширенного заседания Ученого Совета АО "Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

### ПРИСУТСТВОВАЛИ:

**Председатель Ученого Совета** - академик НАН РК М.Ж. Журинов;

**Зам. председателя Ученого Совета** - к.х.н. А.З. Абильмагжанов;

**Ученый секретарь** - к.х.н. А.С. Жумаканова

**Члены Ученого Совета:** академик НАН РК Надиров Н.К., академик НАН РК А.Б. Баешов, доктора наук, профессора: Н.А. Закарина, М.Б.Дергачева, А.К. Жармагамбетова, Л.Б. Шаповалова, А.Т. Масенова, Г.К. Бишимбаева. Б. Туктин, С.А. Тунгатарова; кандидаты наук: Б.Х. Хусаин, Ш.С. Иткулова, А.Р. Бродский, PhD Э.Т.Талғатов. Всего 17 членов Совета из 17 и 16 приглашенных сотрудников Института.

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе научного сотрудника Налибаевой Арайлым Муратовны «Синтез и свойства новых полифторалкилированных фосфитов и фосфатов».

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: заместитель генерального директора ИТКЭ, к.х.н. А.З. Абильмагжанов; заведующая лабораторией органического катализа, д.х.н., профессор А.К. Жармагамбетова; заведующий лабораторией физических методов исследования, к.х.н. А.Р. Бродский; заведующая сектором газохимических технологий, к.х.н. Ш.С. Иткулова; г.н.с., д.х.н., профессор Л.Б.Шаповалова; заведующая лабораторией катализаторов нефтепереработки д.х.н., профессор Н.А. Закарина.

### РЕЦЕНЗЕНТЫ:

- д.х.н., профессор, г.н.с. Шаповалова Л.Б. (сектор моторных топлив ИТКЭ).

- к.х.н., с.н.с. Борангазиева А.К. (лаборатория моделирования технологических процессов ИТКЭ);

### Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Академик НАН РК, д.х.н., профессор Журинов М.Ж.: Какие методы, кроме ЯМР, были использованы для идентификации полученных соединений?

Д.х.н, профессор Жармангамбетова А.К. Почему при выборе методов синтеза функционализированных органических соединений фосфора вами использован хлорный метод, в то время как в нашем Институте при синтезе

трибутилфосфата и его производных был использован более экологичный бесхлорный метод?

К.х.н. Абилямагжанов А.З.: В чем преимущество и какова экономическая эффективность использования в технологии извлечения урана синтезированных вами полифторалкилированных фосфатов и фосфитов по сравнению с используемыми в производстве?

К.х.н. Иткулова Ш.С.: Где вы проводили исследования и испытания синтезированных и наработанных полифторалкилированных фосфатов и фосфитов в качестве экстрагентов урана?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

1. к.х.н. Борангазиева А.К.: Из данных автореферата (раздел 1.2.) непонятно, почему при полной конверсии исходных фторалкилдихлорфосфатов выход целевых бис(2-пропинил) полифторалкилфосфатов не превышает 41%.

2. д.х.н., профессор Шаповалова Л.Б.: Авторы подчеркивают, что они синтезировали из полифторалкилдихлорфосфитов и аллилового спирта не известные ранее функциональные полифторалкилфосфиты с реакционноспособными аллильными заместителями. В то же время в работе не приводятся данные о том, в какие реакции были введены эти перспективные строительные блоки.

3. д.х.н., профессор Шаповалова Л.Б.: В диссертационной работе следует привести методики получения укрупненных партий 4,5-диметил-2-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,2-диоксафосфолана, 5,5-диметил-2-(2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентокси)-1,3,2-диоксафосфоринана и бис(2,2,2-трифторэтил)(2-цианоэтил)фосфата, проявивших свойства эффективных экстрагентов урана. Следует также обсудить условия и результат данного масштабирования.

По итогам обсуждения диссертации «Синтез и свойства новых полифторалкилированных фосфитов и фосфатов» принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

#### Актуальность темы

Органические фосфиты и фосфаты являются промышленно доступными соединениями, широко используемыми в гидрометаллургии, в химии полимеров, в фармацевтической и текстильной промышленности, в нефтехимии и в сельском хозяйстве, а также в фосфорорганическом синтезе. В последние десятилетия особое внимание привлекают функциональные фосфиты и фосфаты, содержащие, например, фторалкильные заместители. На основе этих соединений уже созданы эффективные антипирены, добавки к электролитам, прекурсоры лекарственных средств, лиганды для металлокомплексов специального назначения, реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза. Поэтому разработка методов синтеза новых представителей функциональных фторсодержащих фосфитов и фосфатов и исследование их свойств является актуальной задачей. Именно в этой перспективной и важной области химии элементоорганических соединений выполнена настоящая диссертационная работа.

Исследования по теме данной 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 Министерством образования и науки Республики Казахстан № АР05134152 «Новые фосфорсодержащие экстрагенты тяжелых металлов».

**Цель работы** заключается в разработке методов синтеза и изучении свойств новых функциональных полифторалкилированных фосфитов и фосфатов.

В рамках этой цели ставились следующие задачи:

- изучить закономерности и особенности реакций полифторалкилдихлорфосфитов и –фосфатов с непредельными спиртами;
- разработать удобные подходы к синтезу 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов и определить изомерный состав этих фосфорсодержащих гетероциклических соединений;
- синтезировать новые представители функциональных органических фосфитов с амидо- и полифторалкильными заместителями – востребованных интермедиатов для дизайна лекарственных средств;
- на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропано-нитрилом разработать препаративный метод синтеза полифторалкилированных фосфатов с 2-цианоэтильными группами и изучить их экстракционные свойства по отношению к урану.

#### **Научная новизна результатов проведенных исследований.**

Научная новизна работы заключается в создании удобных технологичных методов синтеза не известных ранее функциональных полифторалкилированных фосфитов и фосфатов – практически важных классов фтор- и фосфорсодержащих элементоорганических соединений..

Показано, что полифторалкилдихлорфосфиты в мягких условиях реагируют с аллиловым и пропаргильным спиртами, образуя соответствующие диаллилполифторалкил- или дипропаргилполифторалкилфосфиты. Обнаружена легкая прототропная и фосфито-фосфонатная изомеризация дипропаргилполифторалкилфосфитов в соответствующие полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонаты.

На основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргильным спиртом, протекающей в системе пиридин/толуол, получены бис(2-пропинил)-полифторалкилфосфаты – реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза, в частности для синтеза бис(1-бензил-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)полифторалкилфосфатов.

Синтезированы новые функциональные представители фосфорсодержащих гетероциклических соединений - 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланы и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринаны (и их 2-оксидов), которые легко образуются из полифторалканолов и 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоланов или 2-хлор-1,3,2-диоксафосфоринанов, а также из алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов или -фосфатов в присутствии основания и существуют преимущественно в виде двух изомеров с цис- и транс-расположением алкоксильного заместителя при атоме фосфора и метильной группы в кольце.

Разработаны два метода получения функциональных полифторалкилфосфитов, содержащих амидные группы. Взаимодействием бис(полифторалкил)хлор- и полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами синтезированы соответствующие бис(полифторалкил)диорганиламидо- или бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфиты. Бис(полифторалкил)диорганиламидофосфиты можно также легко получать из диорганиламидофосфитов и трифтор-1-этанола в присутствии триэтиламина.

Синтезированы не известные ранее полифторалкилфосфаты с нитрильными заместителями на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом в системе пиридин/диэтиловый эфир.

#### **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Научные положения и результаты, представленные в диссертационной работе, четко аргументированы и имеют высокую степень достоверности. Объем проведенных исследований и комплексное применение современных методов исследования и анализа структуры новых фосфорорганических соединений в полной мере доказывает обоснованность научных выводов, сформулированных в диссертации. Выводы логически вытекают из полученных результатов, в полном объеме отражают сформулированные задачи. Материалы, представленные в диссертации, полностью соответствуют первичным материалам.

#### **Личное участие соискателя в получении научных результатов, изложенных в диссертации**

Автором составлен литературный обзор по теме диссертации. Описанные в работе результаты получены в ходе химических экспериментов лично автором или при его непосредственном содействии. Диссертант принимал участие в анализе полученных результатов и их обобщении, в расшифровке спектральных данных и формулировке основных выводов по теме диссертации, а также при написании научных статей.

#### **Практическая значимость результатов проведенных исследований**

Разработанные новые удобные подходы к синтезу полифторалкилированных фосфитов и фосфатов могут быть использованы для дальнейшего синтеза функциональных практически важных классов фосфорсодержащих элементоорганических соединений. Полученные соединения являются перспективными объектами, используемыми в

гидрометаллургии, в химии полимеров, в фармацевтической и текстильной промышленности, а также в фосфорорганическом синтезе. В ходе изучения практически полезных свойств ряда полифторалкилфосфитов и –фосфатов предложены эффективные экстрагенты урана, а также выявлены соединения, обладающие бактерицидными свойствами.

**Ценность научных работ соискателя, полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основное содержание диссертационной работы достаточно полно изложено в 12 работах, опубликованных соискателем, из которых 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, в том числе 4 статьи в изданиях, входящих в базу Web of Science, и тезисы 5 докладов на международных научных конференциях.

**Основное содержание диссертационной работы опубликовано в следующих изданиях:**

1. Гусарова Н. К., Верхотурова С. И., Арбузова С. Н., Казанцева Т. И., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К. Синтез цианоэтилированных фторалкилфосфатов // Бутлеровские сообщения. - 2016. - Т.47. № 8 – С. 29-34.
2. Гусарова Н. К., Верхотурова С. И., Арбузова С. Н., Казанцева Т. И., Албанов А. И., Налибаева А. М., Бишимбаева Г. К. Синтез полифторалкилированных 1,3,2-диоксафосфолан- и 1,3,2-диоксафосфоринаноксидов // ЖОрХ. – 2017. – Т. 53. - Вып. 11. – С. 1591-1597.
3. Гусарова Н. К., Верхотурова С. И., Арбузова С. Н., Казанцева Т. И., Албанов А. И., Налибаева А. М., Бишимбаева Г. К., Апарцин К. А., Киреева В. В., Трофимов Б. А. Синтез и изучение изомерного состава 2-полифторалкоксо-1,3,2-диоксафосфоланов и фосфоринанов // ЖОХ. – 2018. – Т. 88. – Вып. 4. – С. 623-630.
4. Верхотурова С. И., Налибаева А. М., Арбузова С. Н., Казанцева Т. И., Зинченко С. В., Михайленко В. Л., Чернышева Н. А., Бишимбаева Г. К., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. Полифторалкилфосфаты с пропаргильными заместителями // ЖОХ. – 2019. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 574-579.
5. Михайленко В. Л., Вятчина О. Ф., Налибаева А. М., Поздеева А. С., Бишимбаева Г. К., Верхотурова С. И. Оценка бактерицидной активности фторсодержащих диоксафосфоринаноксидов // Изв. ИГУ. Сер. биол. экол. – 2019. – Т. 27. - С. 30-40.
6. Малышева С. Ф., Гусарова Н. К., Белогорлова Н. А., Налибаева А. М., Ясько С. В., Чернышева Н. А., Верхотурова С. И., Бишимбаева Г. К., Трофимов Б. А. Синтез амидо- и диамидофосфитов с полифторалкильными заместителями // ЖОХ. – 2020. – Т. 90. – Вып. 2. – С. 150-156.

Основные результаты работы обсуждались на следующих научных форумах: 6th Int. Conf. on Nanomaterials and Advanced Energy Storage System (Astana, Kazakhstan, 2018), 28th Int. Conf. on Organometallic Chemistry (Florence, Italy, 2018), II международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 100-летию высшего

образования в Восточной Сибири (Иркутск, 2019), Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященная 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан (Алматы, Казахстан, 2019), VI научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского: школа-конференция молодых учёных с международным участием (Иркутск, 2020).

### **Оценка выполненной соискателем работы**

Диссертационная работа Налибаевой А.М., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, **соответствует специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений, химические науки.** Диссертация Налибаевой А.М. является научно-квалификационной работой, в которой предложено решение актуальной для синтетической химии элементоорганических соединений задачи – разработаны и реализованы удобные и эффективные методы синтеза 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоланов и 2-полифторалкокси-1,3,2-диоксафосфоринанов; синтезированы новые представители функциональных органических фосфитов с амидо- и полифторалкильными заместителями – востребованных интермедиатов для дизайна лекарственных средств; разработан препаративный метод синтеза полифторалкилированных фосфатов с 2-цианоэтильными группами на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом, представляющих интерес с точки зрения практической значимости их экстракционной эффективности по отношению к урану и сопутствующим металлам. Результаты описанных в диссертационной работе исследований, в том числе экспериментальный материал и набор спектральных данных, могут найти достойное применение в области химии элементоорганических соединений.

Диссертация полностью соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г №842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертационная работа отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертация «Синтез и свойства новых полифторалкилированных фосфитов и фосфатов» Налибаевой Арайлым Муратовны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в

диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на расширенном заседании Ученого совета АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского».

Присутствовало на заседании 17 членов Ученого совета.

Результаты голосования: «за» - 17 чел., «против» - нет, «воздержались» - нет.

Протокол № 2 от 11 февраля 2020г.

**Председатель Ученого Совета,  
академик НАН РК, д.х.н., профессор**



**Журинов М.Ж.**

**Ученый секретарь Ученого совета, к.х.н.**

**Жумаканова А.С.**