

**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 22 июня 2021 г. № 9

О присуждении **Налибаевой Арайлым Муратовне**, гражданке Республики Казахстан, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и свойства новых фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 15 апреля 2021 г., протокол № 6 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 Налибаева Арайлым Муратовна, 1977 года рождения, в 1998 г. окончила Международный Казахско-Турецкий университет им. Х.А. Ясави по специальности «Экология и мониторинг».

В настоящее время является научным сотрудником лаборатории прикладных исследований Акционерного общества «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»; в 2019 году была прикреплена в ФГБУН Иркутский институт 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. Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана ФГБУН Иркутским институтом 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 и в лаборатории прикладных исследований Акционерного общества «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского».

Научные руководители – доктор химических наук, профессор Гусарова Нина Кузьминична, ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, лаборатория непердельных гетероатомных соединений, главный научный сотрудник; доктор технических наук, профессор Бишимбаева Гаухар Козыкеевна, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» (Республика Казахстан), лаборатория прикладных исследований, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

1. Артемьев Александр Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), лаборатория металл-органических координационных полимеров, главный научный сотрудник;

2. Орел Владимир Борисович, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО

Иркутский государственный университет, лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем, ведущий 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 Василевским Сергеем Францевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории магнитных явлений ИХКГ СО РАН, указала, что актуальность работы обусловлена широким применением фторсодержащих фосфитов и фосфатов в качестве эффективных антипиренов, добавок к электролитам, прекурсоров лекарственных средств, лигандов для дизайна металлокомплексов различного назначения и строительных блоков для органического синтеза. Диссертационная работа автора, посвященная химии фторсодержащих функциональных ациклических и циклических фосфитов и фосфатов, вносит заметный вклад в разработку методов синтеза востребованных практикой фосфорорганических соединений. Полученные результаты достоверны и обладают несомненной научной новизной.

Замечания и вопросы по диссертации касаются сравнения реакций галогенидов фосфора с фторалкоксильными заместителями или перфторалканолов с аналогичными соединениями, не содержащими атомов фтора, выхода смешанных фторсодержащих фосфитов и фосфатов, выбора используемых в реакциях оснований и органических растворителей, перспективности применения разработанных экстрагентов тяжелых металлов.

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), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 13 работ; **5 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в Журнале органической химии, 7 стр.; 4 статьи в Журнале общей химии, 8, 6, 7 и 7 стр.), **1 статья** в журнале из перечня ВАК для химических наук («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 разработке удобных способов к синтезу новых представителей фторсодержащих ациклических и циклических фосфитов и фосфатов со смешанными радикалами, а также изучению их свойств.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. 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.

2. 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.
3. Гусарова Н.К., Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А., Верхотурова С.И., Опарина Л.А., Арбузова С.Н., Чернышева Н.А., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К., Ясько С.В., Трофимов Б.А. Синтез несимметричных функционализированных полифторалкилфосфитов // ЖОХ. – 2020. – Т. 90, Вып. 5. – С. 744–750.

На диссертацию поступили положительные отзывы от чл.-корр. НАН РК, д.т.н., проф. Джусипбекова У.Ж. (Институт химических наук им. А.Б. Бектурова), д.х.н., проф. Верещагиной Я.А. (Химический институт им. А.М. Бутлерова «Казанский федеральный университет»), д.т.н., проф. Пай З.П. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), д.х.н., проф. Джамансариевой К.У. и к.х.н., PhD Зазыбина А.Г. (Казахстанско-Британский технический университет), д.х.н., доц. Акбаевой Д.Н. (Казахский национальный университет им. аль-Фараби), д.х.н., доц. Руссавской Н.В. (Иркутский государственный университет путей сообщения).

В отзывах отмечается, что диссертационная работа выполнена в актуальной области, обладает несомненной научной новизной, теоретической и практической значимостью. К ее достоинствам следует отнести исследование изомерного состава циклических фосфитов и фосфатов, а также изучение практически полезных свойств синтезированных соединений, включая тестирование на биологическую активность и экстракционную эффективность. Отмечается четкое и лаконичное название работы, фундаментальное раскрытие всех пунктов автореферата, логичные выводы.

Замечания по автореферату носят характер комментариев и вопросов, касающихся механизмов проведенных реакций, новизны, чистоты и токсичности синтезированных фторсодержащих фосфитов и фосфатов, доказательства их структуры, образования побочных продуктов, выбора исходных реагентов, а также экстракционных свойств целевых соединений по отношению к тяжелым металлам.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области химии элементоорганических (в том числе фосфорорганических) 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:

- разработаны препаративные методы синтеза ранее не известных полифторалкилфосфитов и -фосфатов со смешанными заместителями (аллильными, пропаргильными, амидными или нитрильными), а также фторалкилированных пяти- и шестичленных фосфорсодержащих гетероциклов;

- реализована реакция полифторалкилдихлорфосфитов с аллиловым или пропаргиловым спиртами, эффективно протекающая в мягких температурных условиях в присутствии триэтиламина и приводящая к хемоселективному образованию соответствующих диаллилполифторалкилфосфитов или дипропаргилполифторалкилфосфитов;
- 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  $\text{Et}_3\text{N}$ /гексан, а также из алкандиолов и полифторалкилдихлорфосфитов или -фосфатов в присутствии основания;
- разработаны два подхода к синтезу фторсодержащих амидо- и диамидофосфитов: взаимодействием бис(полифторалкил)хлор- и полифторалкилдихлорфосфитов с вторичными аминами получены соответствующие бис(полифторалкил)диорганиламидо- или бис(диорганиламидо)полифторалкилфосфиты; бис(полифторалкил)диорганиламидо-фосфиты можно также легко получать из диорганиламидодихлорфосфитов и 2,2,2-трифторэтанола в присутствии триэтиламина;
- на основе реакции бис(полифторалкил)хлорфосфатов с 3-гидроксипропанонитрилом разработан препаративный метод синтеза полифторалкилфосфатов с реакционноспособными цианоэтильными группами.

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

- обнаружена легкая фосфито-фосфонатная и прототропная изомеризация дипропаргилполифторалкилфосфитов в соответствующие полифторалкил(1-пропинил)(2-пропинил)фосфонаты;
- на основе реакции полифторалкилдихлорфосфатов с пропаргиловым спиртом в системе пиридин/толуол впервые синтезированы бис(2-пропинил)полифторалкилфосфаты, тройные связи в которых устойчивы к прототропной изомеризации, но способны участвовать в реакции азид-алкинового циклоприсоединения;
- выявлено, что синтезированные полифторалкилированные пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, содержащие метильный заместитель в кольце, существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров с преобладающим содержанием *транс*-изомера для диоксафосфоланов и *цис*-изомера для диоксафосфоринанов.

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

- разработаны технологически приемлемые методы синтеза новых представителей важных классов фосфорорганических соединений – полифторалкилированных функциональных фосфитов и фосфатов, являющихся перспективными экстрагентами тяжелых металлов, прекурсорами лекарственных средств и реакционноспособными строительными блоками для элементоорганического синтеза;
- изучены экстракционные свойства ряда синтезированных соединений с использованием растворов товарного десорбата гидрометаллургического

производства Казахстана и показано, что применение в производственном процессе бис(2,2,2-трифторэтил)диаллиламидофосфита и бис(2,2,2-трифторэтил)диметиламидофосфита позволяет извлекать до 95% технически ценного металла.

**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;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  (в том числе 2D методики) ЯМР спектроскопия 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 Налибаевой А.М. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в развитие химии фторсодержащих функциональных ациклических и циклических фосфитов и фосфатов и обогащает элементоорганический синтез удобными препаративными методами синтеза востребованных органических соединений фосфора.

На заседании 22 июня 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Налибаевой А.М. ученую степень кандидата химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 9 членов совета, дистанционно – 12. При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 6 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 – 20, против – 1. Не участвовал в голосовании и определении кворума по техническим причинам – 1 (Корчевин Н.А.).

Заместитель председателя  
диссертационного совета  
д.х.н., доцент



Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.

Арбузова Светлана Николаевна

24.06.2021