

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 13 апреля 2022 г. № 15

О присуждении Христолюбовой Александре Валерьевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам и родственным соединениям. Взаимодействие кетазинов и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора», в виде рукописи, по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 9 февраля 2022 г. (протокол заседания № 4) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г.

Соискатель Христолюбова Александра Валерьевна, 1993 года рождения, в 2017 году окончила химический факультет ФГАОУ ВО «Национальный

исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации в 2018-22 г. соискатель освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки). На момент защиты диссертации Христоробова А.В. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории поисково-прикладных исследований ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Диссертация выполнена в секторе фосфорорганических соединений ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор химических наук Корнев Александр Николаевич (1.4.8 – химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник, заведующий сектором фосфорорганических соединений ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Османов Владимир Кимович, доктор химических наук, профессор кафедры производственной безопасности, экологии и химии ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», ученое звание – доцент.

Мусина Эльвира Ильгизовна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ученое звание – доцент.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН «Институт элементоорганических

соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», в своем положительном отзыве, подписанном Брелем Валерием Кузьмичом, доктором химических наук, профессором, заведующим лабораторией фосфорорганических соединений, утвержденном директором, доктором химических наук, профессором, член-корреспондентом РАН Трифоновым Александром Анатольевичем, указала, что **по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню исполнения** диссертационная работа Христюловой А.В. «Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенам и родственными соединениям. Взаимодействие кетазина и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора» **полностью отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»**, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в ред. 30.07.2017 г.) в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук, а ее автор Христюлова Александра Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки). При рассмотрении диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний:

- 1) В литературном обзоре рассмотрены синтезы аза-, диаза-, триазафосфолов. Выбор конкретных реакций кажется хаотичным. Целесообразно было использовать историческую ретроспективу, с учетом того, что первые азафосфолы были получены в Казани.
- 2) Ссылки 143 и 144 литературного обзора не соответствуют приведенной информации.
- 3) Схема на стр 47 вверху без номера.
- 4) Рисунок 6 в лит. обзоре повторяется два раза (на стр 45 и 46).
- 5) В подписях к рисункам 3-6, 11, 12 лит.обзора приведены длины связей и валентные углы, взятые непосредственно из оригинальных статей. Обычно это в обзорах не приводят ввиду нагромождения материала.
- 6) Стр 50. Соединение **186** неправильно обозначено как 1, 2, 3, 4-тетрацианобензол. Должно быть 1,2,4,5- тетрацианобензол.
- 7) Встречаются несогласованные предложения и

опечатки: (- азин циклогексана (174) (стр 63)). 8) Неудачные выражения («биядерные координации» с 89). 9) Стр 69. «Среднее отклонение атомов от усреднённой плоскости гетероцикла составляет 0.0508 Å» – непонятно, о каком гетероцикле речь (о пятичленном или в целом о DDP каркасе). 10) Стр 80. При сравнении спектров ЯМР $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и ^{31}P циклогексан-аннелированного дихлорида **176** с другими дихлоридами выявляется их существенное отличие, что связывается с динамическими процессами в растворе. Какие именно динамические процессы имеются в виду? 11) Стр 121-122. В экспериментальной части для соединений **213**, **214** неправильно указаны интегралы в протонном спектре (протонов в два раза больше). 12) Стр 126. Спектр ЯМР ^1H соединения **222**. Сигнал при 2.01 м.д. следует рассматривать не как триплет (при всей его схожести с триплетом), а как мультиплет.

В диссертации Христюловой А.В. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Y.S. Panova, **A.V. Sheyanova**, N.V. Zolotareva, V.V. Sushev, A.V. Arapova, A.S. Novikov, E.V. Baranov, G.K. Fukin, A.N. Kornev. 2,2'-Azobispyridine in Phosphorus Coordination Chemistry: A New Approach to 1,2,4,3 Triazaphosphole Derivatives // *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4245-4254, (научная статья, объем 0.69 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Христюлова А.В. проводила синтезы по получению и очистке 2,2'-азобиспиридина и его восстановленной формы 2,2'-гидразобиспиридина. Проводила реакции полученных лигандов с галогенидами фосфора, а также проводила металлизацию 2,2'-гидразобиспиридина метиллитием. Проводила тщательную очистку полученных продуктов реакций, определяла их выход. Интерпретировала ЯМР, ИК, масс-спектры всех полученных соединений. Участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

2. Панова Ю.С., **Шеянова А.В.**, Сущев В.В., Баранова Е.В., Корнев А.Н., Черкасов А.В., Абакумов Г.А. Миграционное внедрение бис(диметиламино)фосфидной группы по связи N-N в реакции замещенного гидразобензола с $(Et_2N)_2PCl$ // *Изв. АН. Сер.хим.*, **2020**, 1, 132-138. (научная статья, объем 0.44 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что А.В.Христолюбова синтезировала и охарактеризовала с помощью физико-химических методов анализа, а также рентгеноструктурного анализа полученные продукты (2,2'-дибромазотолуол, 2,2'-дибромгидразотолуол). Путем взаимодействия дилитиевой соли 2,2'-дибромгидразотолуола с $(Et_2N)_2PCl$ был получен неожиданный продукт в результате миграционного внедрения Et_2NP -группы по связи азот-азот. Принимала участие в интерпретации ЯМР, ИК, масс-спектров, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

3. Панова Ю.С., **Христолюбова А.В.**, Сущев В.В., Золотарева Н.В., Гришин М.Д., Баранов Е.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н. Синтез 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их галогенпроизводных. Особенности строения и поведения в растворах // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2021**, 10, 1973-1986, (научная статья, объем 0.88 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что А.В.Христолюбова синтезировала ряд 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов на основе различных азинов, а также 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов. Полученные продукты охарактеризованы физико-химическими методами анализа, а также РСА. Также в ходе реакций Христолюбова А.В. выделила побочные продукты реакций – моноциклические диазафосфолы. Изучила динамическое поведение дихлорпроизводных в растворе, интерпретировала ЯМР, ИК, масс-спектры, ДСК полученных продуктов. Участвовала в обсуждении и интерпретации результатов и написании текста статьи.

4. Панова Ю.С., Сущев В.В., **Христолюбова А.В.**, Золотарева Н.В., Румянцев Р.В., Фукин Г.К., Корнев А.Н. О взаимодействии азина циклогексанона с PBr_3 . Кристаллическая структура трис(4-бром-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален-1-ил)амин // *Вестник ЮУрГУ. Серия химия*. **2021**, Т.13, № 4, 7-18. (научная статья, объем 0.75 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Христолюбова

А.В. синтезировала полученные соединения при проведении реакции в жестких условиях (при нагревании и выделении HBr), интерпретировала ЯМР, ИК спектры. Участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (1.4.3–органическая химия) **Османова Владимира Кимовича**, профессора кафедры производственной безопасности, экологии и химии ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева». **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что по актуальности, научной новизне, уровню выполнения, объему, научной и практической ценности полученных результатов диссертация Христюловой Александры Валерьевны «Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфопенталенам и родственными соединениям. Взаимодействие кетазина и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (пункты 9-14), а ее автор Христюлова Александра Валерьевна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки). Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне, однако имеются замечания. Замечания: 1) Результаты реакций кетазина с трихлоридом фосфора очень неоднозначны: а) Так в реакциях трихлорида фосфора с азинами ацетофенонов искомым продуктом был получен только с азином незамещенного ацетофенона. Реакции с азинами, имеющими донорные заместители в положении кольца протекали бурно и выделить продукты (дихлориды) не удалось, тогда как кетазины, содержащие акцепторные заместители, в реакцию не вступали. Условия проведения этих реакций в экспериментальной части не приведено, но можно предполагать, что они идентичны условиям реакции с кетазинотрихлоридом ацетофенона (4 часа при комнатной температуре). В

связи с этим возникает вопрос. Почему реакции с кетазинами, имеющими донорные заместители не провели при более низкой температуре и меньшем времени реакции, а реакции с кетазинами, содержащие акцепторные заместители, – при более высокой температуре и большем времени реакции? Это не понятно, поскольку ряд других дихлоридов в работе был получен при -20°C и 15 мин. или при $+60-85^{\circ}\text{C}$ и длительном выдерживании. б) Ранее, первые представители 1,4-дихлоридов диазадифосфапенталенов были получены при использовании кетазинов, являющихся производными циклогексанона (циклогексанон и тетралон). В настоящей работе реакция кетазина индандиона (гомолога циклопентанона) привела к образованию не соответствующего 1,4-дихлорида диазадифосфапенталена, а диазафосфола. В связи с этим возникает вопрос, почему в работе не были изучены реакции кетазинов других циклических кетонов (циклопентанона, циклогептанона, циклооктанона)? Было бы очень интересно посмотреть как размер кольца влияет на возможность протекания реакции и стабильность продуктов. 2. В главе “Использование 2,2’-дибромгидразотолуола в качестве прекурсора” сказано, что были получены дилитиевые и тетралитиевые производные 2,2’-дибромгидразотолуола. Реакция тетралитиевого производного 2,2’-дибромгидразотолуола с PCl_3 привела к образованию смеси неидентифицированных продуктов. А проводилась ли реакция дилитиевого производного с PCl_3 , и если проводилась, то каков ее результат? Из текста главы в разделе “Обсуждение результатов” это не понятно. В экспериментальной части тоже ничего нет. И почему решили провести реакцию с бис(диэтиламино)-хлорфосфином? В экспериментальной части отсутствует описание синтеза (условия) соединения **235** реакцией 2,2’-гидроазобиспиридина с PCl_3 в ТГФ. Схема 71 на странице 44 литературного обзора вероятно незакончена. На ней отсутствует конечный продукт реакции (по тексту циклогексафосфоран 180). Ссылка [143] приведена неверно, т. к. в данной работе нет таких соединений.

Сделанные замечания носят, в значительной степени, дискуссионный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы,

выполненной на современном теоретическом и экспериментальном уровне. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций. Диссертационная работа Христолюбовой А.В. прошла серьезную апробацию, ее результаты докладывались и обсуждались на 13 научных конференциях различного уровня. Содержание опубликованных работ полностью отражает представленные в диссертации результаты.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки), доцента **Мусиной Эльвиры Ильгизовны**, ведущего научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук». **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечается, что по уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов она полностью соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, ее результаты соответствуют пунктам 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений» и п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта специальности ВАК 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений, а ее автор, Христолюбова Александра Валерьевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений. Замечания: 1) В синтезе разных диазадифосфенталенов автор варьирует условия реакции (температуру, растворитель, введение сопутствующих агентов – триэтиламин или пиридин и

т.д.). Значит ли это, что для расширения этого класса соединений за счет новых представителей необходимо будет снова подбирать условия для каждого азина или имеются оптимизированные условия, позволяющие получать соединения по общей методике с высокими выходами. В этом случае синтетическая ценность работы была бы значительно выше. Отмеченное автором использование ацетонитрила в качестве лучшего растворителя для проведения реакции требует пояснения, поскольку в большинстве случаев в ходе реакции он заменялся на другой растворитель - эфир или толуол. 2) Большинство синтезированных соединений охарактеризовано методом РСА, что является несомненным достоинством работы, но в диссертации для большинства из них не указано, как был получен монокристалл. Для однотипных соединений интереснее было бы увидеть сравнительный анализ структур, чем описание каждой в отдельности. 3) В растворах дихлор-диазадифосфенталены демонстрируют динамическое поведение. Как растворитель влияет на равновесие? Какое соотношение изомеров в равновесии? Почему только в одном случае хлористый метилен способствует пирамидальной инверсии фосфора и не связано ли это с наличием следовых количеств HCl именно в этом образце? Как автор объясняет, почему в соединении 177 наблюдается 1,1-изомерная форма, тогда как в некондесированном аналоге 176 – не наблюдается. Ответ на многие вопросы могли бы дать квантово-химические расчеты и дополнительные эксперименты. 4) Требуется пояснения фраза на стр. 84 «наилучший результат показал марганец». Стоит оперировать понятиями выход и селективность. 5) Наблюдалось ли образование тетрамеров при восстановлении соединений 213, 217, 218 и 222 аналогично полученным первым представителям? 6) На основании каких данных автор называет соединения **235** и **237** комплексами (стр. 93, 96), а аддукт 232 – координационным полимером (стр. 92). 7) Стр.96: Как изучался механизм реакции дилитий диазабиспиридина 236 с диэтиламинохлорфосфитом и доказывалось образование интермедиата 236'? 8) Имеются незначительные замечания к оформлению работы: опечатки (табл.2 содержит две строки с

расстоянием C9-C10), рисунок на стр. 47 не имеет подписи, некоторые рисунки нечитабельны – рис. на с.80, значения зарядов на рис. 46.

Приведенные замечания и возникшие у оппонента вопросы не затрагивают основных положений и итогов представленной диссертации, которая в целом производит хорошее впечатление как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых подходов, и не ставят по сомнение достоверность полученных экспериментальных данных.

На автореферат поступило 5 отзывов.

1) Отзыв заслуженного деятеля науки РФ, профессора, главного научного сотрудника управления научной и инновационной деятельности Южно-Уральского государственного университета **Шарутин Владимир Викторовича**. Отзыв на автореферат положительный и не содержит замечаний. Автором отзыва отмечается, что работа Христолюбовой А.В. законченным исследованием, выполненным по актуальной тематике на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов анализа. Работа оставляет хорошее впечатление. В целом диссертация соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и ее автор несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

2) Отзыв кандидата химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений) **Кузьева Дмитрия Михайловича**, научного сотрудника ООО «ДАЛХИМ». Отзыв на автореферат положительный и не содержит замечаний. Автор отзыва отмечает, что диссертационная работа Христолюбовой Александры Валерьевны «Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам и родственным соединениям. Взаимодействие кетазинов и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, безусловно, соответствует критериям п.п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней» № 842 от 24 сентября 2013 г. (ред. от

01.10.2018) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки).

3) Отзыв кандидата химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Николаевского Станислава Александровича**, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных и полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что в качестве некоторых замечаний отметить следующее: - несмотря на прекрасно отредактированный текст автореферата, возможность прочтения номеров атомов на некоторых рисунках затруднена (рис. 7 и рис.15); - в обосновании актуальности темы исследования автор указывает на «уникальные химические свойства» 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и четко разделяет их на два типа. Однако в работе упоминается об изучении координационной активности триазафосфолов **24** и **27** по отношению к кислотам Льюиса. Проводились ли исследования реакций гетероциклической системы новых фосфапенталенов (образование π -комплексов с акцепторами или реакции циклоприсоединения)? Отмеченные замечания ни в коей мере не снижают значимости проделанной работы. Диссертационное исследование Христюковой А.В. на тему «Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам и родственными соединениям. Взаимодействие кетазининов и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора», является законченной научно-квалифицированной работой, в которой содержится решение задач, имеющие важное значение для современной химии. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достойна присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

4) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 – физическая химия) **Верещагиной Яны Александровны**, профессора кафедры физической химии химического факультета им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет». Отзыв на автореферат положительный. По автореферату имеется вопрос, не влияющий на общую положительную оценку работы: не совсем понятно выражение: «отсутствие у него (атома азота) основности за счет взаимодействия свободной электронной пары с тремя атомами фосфора (стр. 11-12). Автор отзыва считает, что по актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования и практической значимости диссертационная работа соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Христюлова Александра Валерьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

5) Отзыв доктора химических наук (02.00.01 – неорганическая химия) **Конченко Сергея Николаевича**, главного научного сотрудника лаборатории полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук. Отзыв на автореферат положительный. Автор отзыва отмечает, что в качестве некоторых замечаний отметить следующее: 1) На стр.15: «Область полученных DDP соответствует двухкоординированному атому фосфора в пятичленном цикле». Эта фраза встречается в контексте обсуждения спектров ЯМР ^{31}P . Хотелось бы, чтобы автор расшифровал, что имеется в виду. 2) Приведенные на стр.16 и 17 данные по оптимизированной методом DFT геометрии соединения **21** не являются достаточными для того, чтобы судить об электронном строении соединения. Возможно, было бы гораздо нагляднее провести анализ зарядов и связей с использованием метода NBO. 3) На стр. 17 невысокий выход соединения **24** объясняется трудностью очистки от гидрохлорида 2,2'-гидразобиспиридина. Возможно, процедура упростилась бы, а выход был бы

выше при проведении синтеза в присутствии триэтиламина? 4) На стр.17. введена фраза: «С целью получения производного абру (26), мы провели реакцию дилитиевой соли абру (26) с PCl_3 , в котором атом фосфора находится в гипервалентном состоянии. Что автор имеет ввиду, говоря про PCl_3 , в котором атом фосфора находится в гипервалентном состоянии? Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы А.В. Христолюбовой. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, предъявляемых к кандидатским диссертациям, а ее автор Христолюбова Александра Валерьевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области органической химии и химии элементоорганических соединений, обосновывался их публикационной активностью в данных областях и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые способы синтеза 1,4-дихлоридов 3а, 6а-диаза-1,4-диазадифосфапенталенов и замещенных 1,2,3-диазафосфолов из кетазинов.

доказано влияние природы заместителей на реакционную способность азинов при взаимодействии с PCl_3 . Акцепторные заместители (галогены) в замещенных ацетофенонах препятствуют протеканию данной реакции.

предложены синтетические подходы к 1,2,4,3-триазафосфолам исходя из 2,2'-азобиспиридина и галогенидов фосфора.

Новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что

Доказано, что 3а,6а-диаза-1,4-дифосфенталены обладают уникальным электронным строением, дающим возможность характеризовать их как гетероциклы и стабилизированные фосфинидены одновременно. Синтезированные в данной работе новые представители DDP позволяют говорить о 3а,6а-диаза-1,4-диазадифосфенталенах уже как о принципиально новом классе фосфорорганических гетероциклов.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, масс-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, позволяющие определить строение, а также химическое поведение в растворах полученных соединений;

Изложены сведения о фосфорилировании 2,2'-дибромазотолуола, при котором впервые обнаружено миграционное внедрение $(Et_2N)_2P$ -группы по связи азот-азот.

Раскрыто сложное динамическое поведение дихлоридов DDP в растворах, зависящее как от заместителей в DDP, так и растворителя, связанное с инверсией пирамидальной конфигурации атомов фосфора и миграцией галогена от одного атома фосфора к другому.

Изучены особенности взаимодействия трихлорида фосфора с 2,2'-азобиспиридином. Процесс характеризуется окислительно-восстановительным превращением P(III) в P(V) и восстановлением лиганда.

Проведена модернизация существующих методов синтеза коммерчески недоступных 2,2'-азобиспиридина, 2,2'-дибромазотолуола и соответствующих гидразопроизводных за счет подбора определенных условий реакций 2-аминопиридина и 2-бромтолуидина с MnO_2 и последующего восстановления азосоединений гидразингидратом.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики

подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены способы получения 3а,6а-диаза-1,4-диазадифосфапенталенов и их дихлор-производных из кетазинов;

определены перспективы использования полученных 1,2,4,3-триазафосфолов как потенциальных мультидентантных лигандов в координационной химии переходных металлов;

создана система практических рекомендаций для синтеза 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентеленов и их восстановленных форм, 1,2,4,3-триазафосфолов из 2,2'-азобиспиридина, а также замещенных диазадифосфининов при фосфорилировании 2,2'-дибромгидразотолуола;

представлены сведения об структурных особенностях, спектральных характеристиках и химических свойствах полученных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P регистрировали на приборе «Bruker AV400» (400 МГц). Масс-хроматограммы регистрировали на хромато-масс-спектрометре «Polaris Q/Trace GC Ultra» с капиллярной хроматографической колонкой TR-5MS длиной 60 м и диаметром 0.25 мм при энергии ионизирующих электронов 70 эВ в диапазоне массовых чисел 40 - 700. Электронные спектры поглощения были записаны на спектрометре «Perkin-Elmer Lambda UV-vis». ИК-спектры полученных соединений в виде суспензий в вазелиновом масле регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} . Элементный анализ выполнен с использованием элементного анализатора «Elementar vario EL cube», позволяющего определять содержание H, C, N. Содержание P определяли по сухому остатку в ходе пиролиза с гравиметрическим окончанием, содержание галогена - в ходе пиролиза с серебряной сеткой. Рентгеноструктурные исследования проведены на дифрактометрах «Bruker D8 Quest» и «Agilent Xcalibur E».

Теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных данных и согласуется с квантово-химическими расчетами, выполненными для отдельных 3а,6а-диаза-1,4- диазадифосфапенталенов, их дихлорпроизводных, а также для замещенных 1,2,4,3-триазафосфолов.

Идея базируется на анализе литературных данных по синтезу и свойствам аннелированных азофосфолов, а также на экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени в секторе фосфорорганических соединений ИМХ РАН при работе с диазадифосфапенталенами на основе азинов циклогексанона и α -тетралона.

Использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о методах синтеза и свойствах аннелированных диазафосфолов;

установлено, что синтез DDP в ряде случаев сопровождается конкурирующим процессом образования моноциклических продуктов – замещенных диазафосфолов, что вызвано переносом реакционного центра с α -углеродного атома на азот кетазина;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковую систему SciFinder.

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении синтетических экспериментов, получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, систематизации полученных результатов, апробации результатов, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии элементоорганических соединений, в частности, фосфорорганических соединений.

Диссертационная работа Христюлюбовой Александры Валерьевны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по синтезу фосфорорганических соединений нового класса - 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов и их производных, а ее автор Христюлюбова Александра Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

На заседании 13 апреля 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Христюлюбовой Александре Валерьевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 17, против - 0, воздержавшихся - 0.

Председатель

диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

Гущин Алексей Владимирович

13 апреля 2022 г.