

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации Литвинцева Юрия Игоревича «Синтез фосфорилированных пиридинов и имидазолов на основе элементарного фосфора», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений (химические науки)

Функциональные фосфины и фосфиноксиды являются прекурсорами лекарственных средств и пестицидов, металлокомплексов специального назначения, используются для экстракции ионов лантаноидов и актиноидов и в элементоорганическом синтезе.

Рутинные методы синтеза функциональных фосфинов и их производных основаны на реакциях химически активных токсичных галогенидов фосфора и металлорганических соединений в особо чистых растворителях при низких температурах. Поиск новых способов получения органических соединения фосфора, менее капризных и не генерирующих вредные побочные продукты, является актуальной задачей.

Научной школой академика Б.А. Трофимова исследования в области синтеза фосфорорганических соединений привели к открытию активации элементарного фосфора сверхсильными основаниями, генерируемыми в системе гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или в условиях межфазного катализа. Это позволило использовать в качестве фосфорилирующих агентов непосредственно аллотропных форм элементарного фосфора и разработать технологически легко доступные, экономически и экологически более предпочтительные методы получения фосфорорганических соединений.

Целью настоящей диссертационной работы работы являлось изучение реакций фосфорилирования имидазолов и галогенпиридинов элементарным фосфором в присутствии сильных оснований.

В процессе работы осуществлена реакция прямого фосфорилирования 2-хлорметилпиридина элементарным фосфором в условиях межфазного катализа и синтезирован ранее труднодоступный трис[2-(2-пиридил)метил]фосфиноксид; исследована реакция фосфорилирования 2-хлорпиридина элементарным фосфором в сверхосновной системе МОН (М = Na, K)/ДМСО и на ее основе разработан хемоселективный способ синтеза трис(2-пиридил)фосфина, который использован в данной работе в качестве реакционноспособного строительного блока для получения четвертичных солей фосфония и дифосфония, ди[(2-пиридил)органилфосфиноксидов] и арил{бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов]} – эффективных лигандов для дизайна люминесцентных металлокомплексов; реализована реакция прямого фосфорилирования 1-*H*- и 1-органилимидазолов системой красный фосфор/КОН/EtOH, приводящая к образованию гипофосфитов 1-*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия – эффективных протонпроводящих ионных жидкостей.

Результаты диссертационного исследования получены с использованием современных методов мультитядерной спектроскопии ЯМР, ИК спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа и являются достоверными и надежными.

По материалам диссертации за период аспирантуры опубликовано 4 статьи и тезисы 5 докладов. Результаты работы представлены на Всероссийских и международных конференциях: «V Научные чтения, посвященные памяти академика А.Е. Фаворского» (Иркутск, 2017); «VI Всероссийская конференция с международным участием к 50-летию Чувашского государственного университета им. Н. И. Ульянова» (Чебоксары, 2017); «VIII Байкальская международная конференция» (Иркутск, 2018); «Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию первой школы по люминесценции в Иркутске» (Иркутск, 2019).

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементно-органического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Отдельные разделы работы проводились при государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-7145.2016.3), а также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 17-03-00739а «Прямое фосфорилирование алкенил- и алкинилимидазолов и -пиридинов элементарным фосфором, *N*-фосфинами и их производными: синтез новых функциональных фосфорорганических соединений»).

Диссертация изложена на 142 страницах. В первой главе (литературном обзоре) рассмотрены известные методы синтеза фосфинов и их производных, содержащих пиридиновые группы; вторая глава посвящена изложению и обсуждению результатов собственных исследований; в третьей главе приведены экспериментальные подробности. Список литературы включает 256 наименований. Содержание автореферата полностью соответствует положениям и выводам диссертации.

Вместе с тем, к содержанию диссертации и ее оформлению имеются некоторые замечания.

На с. 3 автореферата указывается как для решенной задачи взаимодействия «...с галогенидами, содержащими пиридиновые и имидазольные циклы...», а на с. 6 диссертации - в качестве цели: «изучение реакций фосфорилирования галогенсодержащих пиридинов и имидазолов...». Однако галогенсодержащими (хлорсодержащими) были лишь производные пиридина и 2-метилпиридина, а в молекулах имидазолов не содержалось галогенов.

Поэтому указанные выражения, особенно, в тексте автореферата не являются удачными.

В экспериментальной части более информативным и удобным для сопоставления было бы представление данных ИК- и ЯМР-спектров синтезированных соединений в виде таблиц.

Не очень понятно, почему раздел (2.5) « Нуклеофильное фосфорилирование имидазолов» помещен не в главу 1 (Литературный обзор), соответственно расширив ее название, а в главу 2 (Обсуждение результатов) - без сопоставления с собственными результатами автора диссертации?

Реакция 2-хлорпиридина с белым фосфором при 100°C за 3 ч по сравнению с красным при 120°C за 1 ч (приводящая к трис(2-пиридил)фосфину с выходом 70%) осуществляется заметно менее селективно и с меньшим суммарным выходом двух продуктов - трис(2-пиридил)фосфина и его Р-оксида (10 и 11% соответственно). Отсюда можно заключить о склонности лишь тетрамерного (белого) фосфора образовывать в реакционной среде наряду с полифосфид-анионами полифосфинит-анионы. Однако в реакции с 2-хлорметилпиридином обе аллотропные модификации элементного фосфора приводят не к трис(2-пиридилметил)фосфину, а к Р-оксидам (разной степени (2-пиридилметил)замещения). Почему?

Отмеченные недостатки и неясности изложения ни в коей мере не носят принципиального характера.

Считаю, что диссертационная работа Литвинцева Юрия Игоревича «Синтез фосфорилированных пиридинов и имидазолов на основе элементного фосфора» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии фосфорорганических соединений. Представленная к защите диссертация полностью соответствует критериям п. 9, Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а её автор Литвинцев Юрий Игоревич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент д.х.н., профессор
Барышок Виктор Петрович
профессор кафедры химической технологии
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет»
(664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, кафедра химической технологии,
e-mail: baryvik@yandex.ru)
27.03.2020 г.

