

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Куимова Владимира Анатольевича “Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора”, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Органические соединения фосфора продолжают привлекать самое пристальное внимание исследователей как эффективные лиганды для дизайна металлокомплексов различного назначения, перспективные интермедиаты для получения инновационных материалов, реакционноспособные строительные блоки для элементоорганического синтеза, а также прекурсоры для поиска новых лекарственных средств. Для дизайна уникальных полупроводниковых наноматериалов в настоящее время используют третичные фосфины и фосфинхалькогениды, а также фосфоновые кислоты. Созданная академиком Борисом Александровичем Трофимовым и его школой методология элементоорганического синтеза на основе элементного фосфора является энерго-ресурсосберегающей, оказывает минимальную нагрузку на экологию и получила мировое признание как реакция Трофимова-Гусаровой, включающая взаимодействие элементного фосфора, или генерируемого из него фосфина, с электрофилами в сверхосновных системах. Рецензируемая диссертация сфокусирована на дальнейшей разработке и развитии синтетических подходов к новым ранее труднодоступным третичным и вторичным фосфинам, их халькогенидам, а также фосфиновым и фосфовым кислотам. То есть в свете вышесказанного, она является, безусловно, своевременной и актуальной.

Именно в русле этой актуальной, перспективной, теоретически и практически значимой области исследований выполнена работа КУИМОВА Владимира Анатольевича, которая как следует из названия, посвящена разработке и развитию подходов к формированию связи углерод-фосфор и синтезу фосфорорганических соединений на основе реакций элементного фосфора с электрофилами в присутствии сверхсильных оснований.

Содержание работы

Представленная работа изложена на 603 страницах и состоит из введения, пяти глав, основных выводов, двух приложений, списка литературы (1710 наименований),

включающего как собственные опубликованные автором работы, так и ранее известные научные источники, имеющие отношение к теме диссертации. Диссертация содержит, 77 рисунков, 45 таблиц и оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертационным работам.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, дано краткое изложение научной новизны и практической значимости диссертации.

В основе **первой и второй глав** лежит развиваемая в диссертации концепция прямых реакций электрофилов с элементарным фосфором в системе КОН/Н₂O/органический растворитель/катализатор межфазного переноса или фосфорилирование арилгалогенидов системой элементарный фосфор/КОН/полярный негидроксильный растворитель. В обеих системах, разборка макромолекул элементарного фосфора проходит под действием активированного гидроксид-аниона с образованием фосфорцентрированных супернуклеофилов – полифосфид- и полифосфинит-анионов, взаимодействие последних с электрофильными субстратами (стиролы, 2-винилнафталин, аллилбензолы и т. д.) приводит к фосфинам или фосфиноксидам и фосфиновым кислотам.

В качестве одного из вариантов такого взаимодействия в работе рассмотрена слабоэлектрофильная двойная связь в виниларенах, диссертант показал на примере стиролов, что комбинированный метод активации: сверхоснование КОН/ДМСО и микроволновое излучение, позволил разработать эффективный и селективный метод синтеза третичных фосфиноксидов с высоким выходом 80-85%.

Диссертант разработал удобный подход к синтезу вторичных и третичных фосфинов с объёмными заместителями, который оказывается возможным при проведении реакции с использованием тока фосфина и медленном введении 4-*трет*-бутил или 4-метоксистиролов в систему КОН-ДМСО.

В той же системе разработан бесхлорный метод синтеза 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот прямым фосфорилированием красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (о-эстрагол, метилэвгенолы).

Безусловным достижением соискателя является разработка экологически приемлемого селективного синтеза трифенилфосфина и его замещенных прямой

реакцией красного фосфора с арилгалогенидами в присутствии сверхсильных оснований в *N*-метилпирролидоне (NMP). Повышение основности сверхосновной системы за счет исключения воды из ее состава и иницирование экзотермического процесса (быстрый нагрев реакционной смеси) позволило соискателю успешно завершить синтез за 0.5-1 ч. Можно констатировать, что это самый конкурентоспособный зеленый метод синтеза трифенилфосфина – востребованного лиганда для получения различных металлокомплексов и создания инновационных материалов.

Тот же подход реализован при фосфинировании 1- или 2-фторнафталинов системой $P_{кр}/KOH/NMP$ (при 100-115°C), приводит к получению 1- или 2-тринафтилфосфинов с выходом до 70%. Следует отметить, что три(1-нафтил)фосфин является уникальным объёмным лигандом для реакций кросс-сочетания.

В то же время диссертант установил, что система $P_{кр}/KOH/DMCO(H_2O)$ не только активирует образование связи C-P с галогенантраценами, а в большей мере обладает восстановительными свойствами, превращая антрацены и их производные в дигидроантрацены.

Образование связи $C_{sp^2}-P$ из коммерчески доступного 2-хлорпиридина и красного фосфора при нагревании (125°C, 1 ч, аргон) в системе $KOH/DMCO(H_2O)$ положено в основу удобного и селективного метода синтеза важного три(2-пиридил)фосфина, химия которого бурно развивается в последнее время.

Логичным продолжением развиваемого подхода является исследование прямых реакций электрофилов с элементарным фосфором в системе $KOH/H_2O/органический\ растворитель/катализатор$ межфазного переноса. Примеры подобных реакций включают синтез алкил-*H*-фосфиновых и –фосфоновых кислот из алкилбромидов и красного фосфора, фосфорилирование бензилхлоридов, 1-нафтилметил- и 2-пиколилхлоридов красным фосфором, а также микроволновая активация фосфорилирования аллилбромидов. Общим для всех этих разработанных синтезов является то, что фосфорилирование элементарным фосфором приводит к образованию связей $C_{sp^3}-P(O)$, т. е., в присутствии сильного основания после разборки макромолекул элементарного фосфора конкуренцию за электрофильный центр выигрывают полифосфинит-анионы, и следовательно результатом реакции являются соответствующие фосфиноксиды или фосфиновые кислоты.

Особого одобрения заслуживает разработанный соискателем удобный подход к использованию РН-соединений - как синтонов для получения фосфорорганических соединений со смешанными радикалами (**третья глава**). Например, сюда относятся реакции присоединения вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к кратным углерод-углеродным связям (алкенам и ацетиленам), взаимодействие вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами в нуклеофильных и радикальных условиях, бескаталитические реакции вторичных фосфинхалькогенидов с пиразолкарбальдегидами и т. д.

Глава четыре содержит важные как с фундаментальной точки зрения, так и с практической стороны данные полученные в работе при изучении синтеза металлокомплексов и металлокластеров.

В. А. Куимов использовал собственные результаты, а именно, удобный синтез три(1-нафтил)фосфина. На основе этого лиганда в работе синтезированы каталитически-активные комплексы с Pd(II) и Cu(I). Установлено, что синтезированный впервые комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином в твердом состоянии проявляет красную люминесценцию, а квадратно-плоские циклопалладированные комплексы проявляют каталитическую активность в реакции Соногаширы.

Диссертант провел широкое, оригинальное и плодотворное синтетическое исследование. Однако, ценность его результатов определяется не только этим. Важно, что все структурные выводы строго обоснованы. Для этого использованы данные различных физико-химических методов. Использование результатов выше упомянутых методов осуществлено на высоком профессиональном уровне. Результаты синтетических исследований дополнены предложениями по практическому использованию новых веществ. Эти предложения содержательны и перспективны.

В пятой главе диссертационной работы приведены необходимые экспериментальные подробности выполненных автором исследований. Структура и состав синтезированных соединений надежно подтверждены с использованием современных физико-химических методов исследования (рентгеноструктурный анализ, ИК и ЯМР спектроскопия), а также на основе данных элементного анализа.

В приложениях приведены РСА данные синтезированных соединений, а также рисунки и таблицы, в которых обобщены кристаллографические данные.

Выводы диссертационной работы научно обоснованы и не вызывают сомнений. Основные результаты в достаточной мере опубликованы в печати и представлены в докладах на конференциях.

Поводов для принципиальной критики работа В.А. Куимова не вызывает.

Несколько вопросов и замечаний.

1. Так как данная работа, в конечном счете, направлена на использование элементарного фосфора как сырья для получения ФОС, каковы перспективы маркетинга и налаживания производства на опытном заводе ИрИХ СО РАН, на российских заводах, в мировой промышленности?
2. При разборке макромолекул элементарного фосфора под действием активированного гидроксид-аниона генерируются фосфорцентрированные супернуклеофилы как полифосфид- так и полифосфинит-анионы, чем можно объяснить, что в случае реакции красного фосфора с 2-хлорметилпиридином в процессе участвуют только фосфинит-анионы и образуется преимущественно третичный фосфиноксид, а в случае реакции красного фосфора с 2-хлорпиридином активируются фосфид-анионы и генерируется третичный фосфин?
3. Какие фосфорсодержащие соединения, синтезированные в данной работе, могут служить основой для хемилабильных лигандов?
4. В условиях межфазного катализа алкены и органилхлориды практически не фосфорилируются, что автор объясняет возрастающей конкуренцией со стороны гидроксид-иона. Однако неясно, остаются ли непредельные соединения неизменными или протекают реакции с участием гидроксид-иона. Какие продукты при этом образуются?
5. Почему соединение 135с имеет такой большой интервал (80-85) температуры плавления.
6. Почему в соединении 132 протоны CH_2Ph образуют мультиплет?
7. На мой взгляд, более правильно иодарен, а не йодарен
8. В списке литературы в монографиях нужно указывать количество страниц или страницу.

Сделанные замечания не снижают общей хорошей оценки рецензируемой диссертации. Она отличается высокой степенью новизны и современным научным

уровнем. Практические рекомендации (методики синтезов новых соединений фосфора) являются обоснованными и не вызывают сомнения.

Результаты работы могут быть использованы в Иркутском институте химии СО РАН, Институте органической химии РАН, Институте элементоорганических соединений РАН, Институте органического синтеза УО РАН Московском государственном, Санкт-Петербургском государственном, Иркутском государственном университетах и др.

В целом, полученный соискателем материал вносит вклад в химию элементоорганических соединений и является основой нового перспективного научного направления, посвященного направленному синтезу и изучению строения фторорганических соединений и фосфорорганических комплексов.

Содержание автореферата и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Представленные результаты соответствуют областям исследований, предусмотренным Паспортом специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

Диссертационная работа Куимова В.А. по своей актуальности, научной новизне, объёму и практической значимости результатов полностью отвечает требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Куимов Владимир Анатольевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - элементоорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор Ким Дмитрий Гымнанович

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», кафедра теоретической и прикладной химии, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

Тел. +7 (351) 267-95-70,

E-mail: kimdg@susu.ru

24 мая 2021 г.

Подпись Кима Д.Г. заверяю:

Д.Г. Ким



Верно
Ведущий документовед
О.Р. Гришина