

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Матвеевой Елены Александровны «Синтез органических фосфинов и их производных с объемными заместителями на основе элементного фосфора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – элементоорганическая химия

Современный этап развития элементоорганической и фосфорорганической химии, в частности, характеризуется значительным интересом к синтезу и использованию полифункциональных соединений. Особое внимание при этом уделяется химии функционально замещенных фосфинов, поскольку введение дополнительных групп способствует более сильному проявлению каких-либо свойств, а порой и появлению совершенно новых, уникальных. Органические фосфины - интересный и перспективный класс органических соединений. В первую очередь необходимо отметить их перспективность с «синтетической» точки зрения, а именно возможность вовлечения в химические реакции и, как следствие, дальнейшей модификации структуры. Во-вторых, это практическая значимость замещенных фосфинов. В настоящее время данные соединения нашли применение как эффективные лиганды для создания новых металлокомплексных катализаторов, прекурсоры лекарственных препаратов, стабилизаторы наночастиц, исходных соединений для люминесцентных материалов, экстрагентов благородных металлов и т.д. Однако традиционные способы получения фосфорорганических соединений, в частности, синтез фосфинов и фосфиноксидов основывается на агрессивных и высокотоксичных галогенидах фосфора, давая при этом большое количество трудно утилизируемых кислых отходов производства. Поэтому создание и развитие простых и доступных методов получения фосфорорганических соединений до сих пор остается немаловажной задачей современной элементоорганической химии. В связи с этим **актуальность** и **значимость** представленной работы не вызывает сомнений, поскольку решению именно этой задачи посвящено исследование Матвеевой Е.А.

Цель диссертационной работы заключается в разработке направленного синтеза ранее не известных или труднодоступных органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными радикалами на основе элементного фосфора. В частности, Еленой Александровной были обстоятельно рассмотрены реакции прямого фосфорилирования замещенных стиролов и винил(триметил)силана системой Ркр./КОН/ДМСО, галогенидов конденсированных аренов в сверхосновных системах, а также реакция фуллерена с различными фосфинами, приводящая в зависимости от природы субстрата и условий проведения синтеза, к органическим фосфинам, фосфиноксидам, фосфиновым и фосфиновым кислотам. В результате проведенной работы автором был

получен массив самых разнообразных функционально-замещенных фосфинов и их производных, продемонстрирована возможность их применения в синтезе палладиевых и медных комплексов, показана каталитическая активность синтезированных комплексов в реакции Соногаширы.

Исследования проводились в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по теме: "Направленный синтез на базе ацетилена и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных наноконкомпозитов с целью получения веществ и материалов для высоких технологий" (№ гос. Регистрации 01201061738). Отдельные разделы работы проводились при финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ (гранты НШ-156.2014.3, 7145.2016.3), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-01257-а).

Текст диссертации изложен на 143 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 163 наименования. Материал диссертации представлен в 8-ми статьях (все публикации в журналах из списка ВАК) и 4-х тезисов докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

В литературном обзоре, изложенном в первой главе, Матвеевой Е.А. проанализированы имеющиеся в литературе данные по применению системы $\text{Pcr}(\text{P}_4)/\text{KOH}/\text{DMCO}$ и $\text{RN}_3/\text{KOH}/\text{DMCO}$ в синтезе фосфорорганических соединений. Литературный обзор хорошо структурирован и логично изложен. Но хотелось бы отметить, что раздел 1.1. первой главы полностью базируется на более ранних работах научной группы, которую и представляет соискатель.

В главе, посвященной обсуждению результатов собственных исследований автора, можно выделить два магистральных направления. А именно: фосфорилирование субстратов различной природы (замещенные стиролы, винил(триметил)силан, галогензамещенные конденсированные арены, фуллерен); презентация перспективности полученных трис(2-фенилпропил)- и три(1-нафтил)фосфинов в синтезе палладиевых и медных комплексов, оценка их каталитической активности.

Рассмотрим каждое направление более подробно.

Основу главы 2 составляют маршруты химических превращений, приводящих к получению достаточно сложных молекулярных систем. Следует отметить синтез целого массива достаточно полно охарактеризованных, имеющих оригинальный молекулярный дизайн органических фосфинов и их производных.

Выбор стратегии, ее последовательная реализация характеризует соискателя как достойного представителя знаменитой иркутской школы химиков. В рукописи диссертации нетрудно распознать характерное для этой школы гармоничное сочетание фундаментальных знаний и экспериментального опыта в области классической органической химии и весьма специфичной химии элементоорганических соединений.

К настоящему моменту развитие темы в области синтеза фосфорорганических соединений на базе элементного фосфора в сверхосновной среде представителями иркутской научной школы значимо и общепризнано. Работа Елены Александровны является ее логическим продолжением.

Автором досконально изучена реакция фосфорилирования таких доступных электрофилов как димер α -метилстирола, 1,4-дифенилбутадиен-1,3. Установлено, что красный фосфор реагирует с α -метил- и 4-хлор- α -метил-стиролами в системе КОН/ДМСО при 110-130°C с образованием соответствующих третичных фосфиноксидов и фосфиновых кислот, продемонстрирована зависимость хемонаправленности реакции от температурного фактора – понижение температуры приводит к увеличению выхода фосфиновых кислот (**5a,б**). В условиях дополнительной микроволновой активации реагентов основными продуктами фосфорилирования являются вторичные и третичные фосфины. Распространяя данное превращение на иные электрофилы соискателем были определены синтетические особенности реакции красного фосфора с 4-дифенил-4-метил-1-пентеном (**8**), протекающей в системе КОН/ДМСО и позволяющей синтезировать с хорошими выходами в зависимости от условий либо 4-метил-2,4-дифенилпентилфосфиновую кислоту (при 105°C), либо трис(4-метил-2,4-дифенилпентил)фосфиноксид (при MW-облучении). Успешное вовлечение в представленное превращение замещенных алкенов позволило распространить данного рода превращение и на более сложные субстраты. Матвеевой Е.А. зафиксировано, что фосфорилирование 1,4-дифенилбутадиена-1,3 в системе Rкр./КОН/ДМСО при 100-130°C приводит к образованию 1,4-дифенилбутилфосфиновой кислоты (**13**) с выходом 48%, а также побочных продуктов восстановления C=C-группы. Основываясь на структуре полученных продуктов реакции, а также литературных данных, автором предложен возможный механизм реакции.

Не менее интересные результаты получены соискателем при рассмотрении реакции фосфорилирования галогенидов конденсированных аренов. Еленой Александровной обнаружено, что варьирование условий реакции позволяет получать различные целевые продукты. А именно, взаимодействие красного фосфора с 9-бромантраценом в суспензии КОН/ДМСО приводит к образованию 9-антраценилфосфиновой кислоты (**21**), фосфин вступает в реакцию с 1-бромнафталином в сверхосновной системе трет-бутилат щелочного

металла/ДМСО (,образуя с хорошим) с выходом на ди(1-нафтил)- (25) или три(1-нафтил)фосфины (26). Основываясь на данных мониторинга данной реакции диссертантом была предложена и обоснована вся последовательность превращений, ведущих к целевым продуктам, а также объясняющей образование зафиксированных побочных соединений.

Особо хотелось бы выделить раздел 2.3., посвященный взаимодействию фуллерена с фосфином. Матвеевой Е.А. продемонстрирована возможность присоединения фосфина с C_{60} в условиях радикального инициирования и выходом на функционально-замещенные олигофуллерены, несущие группы фосфиновых и фосфоновых кислот. Далее автор усложнил задачу, вовлекая в реакцию с C_{60} вторичные фосфины, что позволило получить достаточно сложные молекулярные ансамбли фосфиноксидов (37а,б).

Не меньший интерес вызывает второе направление обсуждения результатов, посвященная изучению свойств полученных соискателем соединений, которая была выделена в отдельный раздел 2.4. Здесь автором на базе доступных ему трис(2-фенилпропил)фосфина (3а) и три(1-нафтил)фосфина (26) были синтезированы палладиевые комплексы, каталитическая активность которых исследована в реакции Соногаширы. Установлено, что оригинальные комплексы палладия (38,43,44) проявляют хорошую каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания в относительно мягких условиях, однако они оказались менее эффективным по времени, чем классический катализатор. Кроме того Матвеевой Е.А. был синтезирован и структурно охарактеризован первый $Cu(I)$ три(1-нафтил)фосфиновый комплекс (50), который в твердом состоянии проявил люминесценцию в красной области с максимумом излучения при 650 нм. К данной части работы (посвященной свойствам синтезированных соединений) можно отнести и небольшой фрагмент – халькогенирование и кватернизация трис(2-арилпропил)фосфинов (3а,б) элементными халькогенами и метилиодидом, который автор решил включить в раздел 2.1.1, в то время как более уместным было бы его внесение именно в раздел 2.4.

Практическая ценность диссертационной работы Матвеевой Е.А. заключается в том, что автором предложены достаточно безопасные и удобные в экспериментальном плане методики получения органических фосфинов и их производных. В результате всестороннего анализа реакции элементного фосфора с различными субстратами в сверхосновной среде автором выявлены различные пути и закономерности протекания процесса в зависимости от строения исходных реагентов и условий проведения синтеза.

В экспериментальной части (глава 3) подробно описаны экспериментальные процедуры, подтверждающие строение и характеристики полученных соединений.

Завершают диссертационную работу выводы и список цитированной литературы. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

К сожалению, не смотря на высокий уровень выполнения диссертационной работы и ее несомненную научную ценность, у официального оппонента возникли вопросы и замечания к диссертации:

1. Основываясь на литературных данных следует, что фосфорилирование таких алкенов как 4-(трет-бутил)стирола, 4-метоксистирола, метилфенилэтена красным фосфором в сверхосновной среде КОН/ДМСО при MW-облучении протекает с образованием фосфиноксидов. Однако, при использовании автором α -метилстирола в аналогичных условиях, основными фосфорсодержащими продуктами являются фосфины. Можно ли на основании всех этих данных выявить общую закономерность влияния MW-излучения на направление реакции фосфорилирования.
2. Из текста диссертации не совсем ясны обоснования предлагаемого автором механизма реакции электрофилов с Rкр. в среде КОН/ДМСО, основанные на расщепление связей P-P с образованием полифосфид- и полифосфинит-анионов. Почему данный подход исключает «классическую» реакцию Rкр. с КОН – образование фосфина и его дальнейшие превращения? Чем может быть подтвержден предложенный соискателем химизм процесса, помимо литературных данных?
3. Варьирование мольного соотношения реагентов при взаимодействии α -метилстирола с Rкр. в среде КОН/ДМСО при MW-облучении позволяет получать вторичные и третичные фосфины. Продлились ли синтезы с меньшей загрузкой исходного алкена с целью получения первичного фосфина?
4. Возможно ли введение 4-хлор- α -метилстирола (**16**) в реакцию не только за счет C=C группы, но и по связи C-галоген?
5. На основании каких данных было сделано заключение, что на первой стадии фосфорилирования фуллерена фосфином и вторичными фосфинами (**35a,б**) образуются олигоаддукты, содержащие функции первичных и третичных фосфинов, которые уже при дальнейшей обработке окисляются с выходом на соответствующие кислоты (**34a,б**) и фосфиноксиды (**37a,б**)? В тексте диссертации описаны и охарактеризованы только конечные продукты окисления. Кроме того не совсем корректным выглядит формулировка вывода 5 – «Вторичные фосфины присоединяются к фуллерену (C60) в некаталитических условиях или при микроволновом облучении, образуя с высоким выходом

диорганил(С₆₀Н)фосфины», т.к. конечным продуктом данных превращений являются все таки фосфиноксиды.

6. По тексту работы встречаются незначительные редакционные недочеты. Например, при оформлении ссылки 27, при описании общей методики для приготовления дифенил(С₆₀Н)фосфиноксида **37а**, стр. 50 автор приводит значения выходов для бис(2-фенилпропил)фосфиноксид (выход 10%) и 2-фенилпропилфосфиновая кислота (выход 22%)., в то время как на стр. 17 эти значения противоположны – «с образованием бис(2- фенилпропил)фосфиноксида **14** (22%) и 2-фенилпропилфосфиновой кислоты **15** с выходом 10%» и т.д.

Замечания по работе носят частный характер и не снижают ее ценности, а также общего благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований.

Автореферат и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Е.А. Матвеевой полностью соответствует п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор – Матвеева Елена Александровна *заслуживает* присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – элементоорганическая химия.

Официальный оппонент:

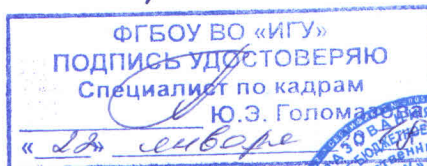
Доцент кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов химического факультета ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», к.х.н.

Сокольникова Татьяна Викторовна

ул. К.Маркса, 1,
г. Иркутск, 664003
тел. 8(3952)52-11-09

E-mail: t.golobokova@rambler.ru

«22» января 2018 г.



Согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.