

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Литвинцева Юрия Игоревича
«СИНТЕЗ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПИРИДИНОВ И ИМИДАЗОЛОВ
НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В ряду фосфорорганических соединений функциональные фосфины и фосфиноксиды, содержащие фармакофорные пиридиновые и имидазольные группы, характеризуются высокой востребованностью в качестве основы для получения лекарственных препаратов, привлекают внимание и как лиганды для конструирования металлокомплексов и координационных полимеров, обладающих целым спектром ценных свойств, а также строительными блоками для дальнейшего их вовлечение в элементоорганический синтез.

Важнейшим направлением органической химии было и остается поиск и практическое воплощение простых, технологически рациональных, экономически выгодных и максимально экологически безопасных подходов к синтезу органических соединений с заданными свойствами.

Рецензируемая работа сфокусирована на показе возможности отхода от многостадийных процедур и разработке новых удобных, экономически привлекательных методах синтеза фосфорилированных пиридинов и имидазолов, основанных на реакциях элементного фосфора с галогенпиридинами, галогеналкилпиридинами и имидазолами в присутствии оснований и является логическим продолжением исследований в области активации элементного фосфора сверхсильными основаниями, генерируемыми в системе гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или в условиях межфазного катализа, проводимых в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Не случайно исследования в данном направлении получили поддержку Российских ведущих школ (грант НШ-7145.2016.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00739). Что однозначно свидетельствует о ее актуальности и значимости.

Диссертация Литвинцева Ю. И. написана профессиональным научным языком, включает введение, три главы, представляющие, соответственно, обзор литературы, обсуждение собственных результатов, подробности экспериментов, выводы и список цитируемой литературы из 256 источников, среди которых только один представляет Российскую периодику.

Литературный обзор тесно связан с темой диссертации и является логическим ее началом. Данный раздел обобщает имеющиеся сведения по синтетическим подходам к получению органических фосфинов и их производных, содержащих пиридиновые группы. В процесс обсуждения включено 78 публикаций, охватывающие научные результаты в данном направлении за 60 лет (1958–2018 гг.). Автором показано, что известные методы экономически и экологически малопривлекательны, т. к. их осуществление требует присутствия магний- и литий органических производных, галогенидов фосфора, являются при этом многоступенчатыми, требующими специальных условий эксперимента, таких как создание низко температурных условий, использование агрессивных реагентов, абсолютных растворителей, необходимость последующих дополнительных процедур выделения и разделения целевых продуктов, характеризующиеся зачастую еще и низкими выходами.

В главе обсуждения собственных результатов соискатель предлагает варианты в большинстве своем одnoreакторных, достаточно простых в экспериментальном плане подходов синтеза функциональных фосфинов и фосфиноксидов. Диссертантом ведется всестороннее изучение протекающих процессов с необходимой детализацией для обеспечения решения поставленных задач.

Особенностью работы, положительно характеризующей ее автора, является ее продуманность и исключительная тщательность проведенных экспериментальных исследований.

Так из двух модификаций фосфора и доступного 2-(хлорметил)пиридина в суперосновной каталитической системе, варьированием условий (температура, наименование и мольные количества катализатора) удалось оптимизировать процесс для направленного получения трис(2-пиридилметил)фосфиноксида.

Трис(2-пиридил)фосфин зарекомендовавший себя, т. к. является востребованным лигандом для металлокомплексов, созданные на его основе структуры перспективны в микроэлектронике, могут служить добавками к токопроводящим материалам, служат для конструирования новых фармацевтических препаратов и продолжает интересовать химиков как строительный блок в элементорганическом синтезе. Применение этого ценного фосфина ограничено отсутствием отработанных, легко исполнимых методов синтеза, что очень убедительно показано в первой главе обсуждаемой работы. Впервые автору удалось продемонстрировать возможность его получения одnoreакторным исполнением в системе элементный фосфор/2-хлорпиридин/КОН/ДМСО, добиться неплохого выхода (70%) и наработать необходимое количество для осуществления кватернизации органическими

галогенидами, использовать для получения органилди(2-пиридил)фосфиноксидов и арил{бис[ди-(2-пиридил)фосфиноксидов]}.

Традиционный метод синтеза гипофосфитов имидазолия многостадийный, требует привлечения солей серебра и бария. Юрию Игоревичу удалось разработать одностадийный синтез гипофосфитов реакцией красного фосфора с имидазолами в системе $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, характеризующийся пока не очень высокой конверсией имидазола. При необходимости данный процесс можно доработать на предмет устранения этого недостатка.

Весьма ценна данная работа с практической точки зрения, Юрием Игоревичем не только разработаны удобные подходы к синтезу новых и ранее известных функциональных фосфинов и фосфиноксидов и соединений на их основе, а также показана потенциальная ценность синтезированных продуктов, путем получения конкретных результатов по фотофизическим показателям синтезированных солей фосфония; люминесцентных характеристик металлокомплексов из органилди(2-пиридил)фосфиноксидов; возможности придания электропроводности диэлектрической пленке из полиэтилентерефталата, после обработки ее новыми синтезированными соискателем ионными жидкостями гипофосфитов имидазолия.

В экспериментальной части подробно описаны методические процедуры осуществленных синтезов и приведены характеристики полученных соединений. Состав, строение и структура синтезированных автором соединений доказаны с привлечением основного арсенала методов современного физико-химического исследования, включая мультядерную ЯМР спектроскопию, ИК-спектроскопию, а также элементный, а для некоторых структур и рентгеноструктурный анализ. Перспективы возможного практического применения синтезированных гипофосфитов 3*H*-имидазолия, в качестве протонопроводящих ионных жидкостей подтверждено данными импедансной спектроскопии.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в научной печати, 5 статей опубликованы в международных и российских журналах, рекомендованных ВАК и прошли апробацию на научных конференциях высокого уровня. Автореферат, оформленный практически без замечаний, отражает все этапы, получения результатов автором, содержит необходимое и достаточное количество научных данных и иллюстративного материала.

После знакомства с материалами данной работы возникли следующие вопросы и ряд непринципиальных замечаний и пожеланий.

1. При осуществлении прямого фосфорилирования 2-(хлорметил)пиридина элементарным фосфором в системе КОН/толуол/H₂O/катализатор межфазного переноса для направленного получения трис(2-пиридилметил)фосфиноксида автором отслеживается влияние на выход ряда показателей, к которым относятся и мольные количества катализатора, на примере ТЭБАХ. Оптимальным оказалось 1 ммоль МФК (50 %), уменьшение количества (0,5 ммоль МФК) снижает выход (31 %), значительное увеличение (5 ммоль МФК), также значительно уменьшает выход продукта (20 %), объясняется это тем, что ТЭБАХ принимает участие в реакции фосфорилирования. Не проводились ли варианты синтеза с количествами МФК в интервале 1,5–2,0 ммоль, что кажется, на основании полученных Вами результатов, наиболее логичным?

2. Синтез солей фосфония из трис(2-пиридил)фосфина и органилгалогенидов осуществлялся в очень большом разбеге температурных условий (24–150 °С). Как подбирался этот показатель? Изучение влияния природы галогенида на выход солей фосфония при кватернизации, показано только на двух примерах с участием бензилхлорида и бензилбромида (стр. 66). Правомерно ли делать обобщающий вывод на основании только двух имеющихся результатов.

3. После знакомства с материалами работы остался не понятен смысл, вложенный в выражение «изолированный выход» (табл. 7, стр. 65; табл. 8, стр. 67; табл. 9, стр. 73; табл. 10, стр. 78; табл. 11, стр. 90). Если под ним понимается выход выделенного соединения после отгонки растворителя, последующей очистки и подтверждения структуры арсеналом физико-химическим методов, – это одно. Тогда (табл. 11, стр. 90) смутило уточнение «изолированный выход» (¹H ЯМР), что автор имел в виду в этом случае?

4. При обсуждении собственных результатов показано (стр. 53), что в ходе реакции (схема 60) образуется смесь из двух соединений фосфина **3** и фосфиноксида **34**. В методических подробностях эксперимента отсутствуют характеристики, относящиеся к фосфиноксиду **34** (стр. 96).

5. Встречается ряд неудачных предложений (стр. 9, стр. 40, стр. 43); на стр. 18 по тексту изложения одни процентные значения, далее в схеме 16, иллюстрирующей эти результаты уже 1,5-кратное увеличение; имеются небрежности в оформлении списка цитируемой литературы; для номеров 55, 60 неверно приведены выходные данные; брутто-формулы синтезированных соединений **71a**, **71b**, **71d**, **71e** (стр. 97–99) указаны не верно.

6. При описании элементного анализа, для быстрого сопоставления данных, как пожелание, приводить не только процентные количества основных входящих элементов и молекулярный вес синтезированных соединений.

Сделанные замечания ни сколько не снижают общей положительной оценки этой работы и носят эпизодический характер.

В целом работа производит очень благоприятное впечатление как полноценное экспериментальное исследование с четко поставленной целью и решаемым для этого задачам, полученные автором результаты, разработанные методы синтеза имеют весьма ценную практическую значимость для препаративной химии, характеризуя автора данной работы как сформировавшегося химика-синтетика.

Подводя итог выше сказанному, учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну, достоверность и практическую значимость полученных результатов считаю, что научно-квалификационная работа Литвинцева Ю. И. «Синтез фосфорилированных пиридинов и имидазолов на основе элементного фосфора» соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», (утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, в редакции № 335 от 21.04.2016), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

Ясько Светлана Витальевна
Доцент кафедры «Техносферная безопасность»,
кандидат химических наук (02.00.03), доцент

ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет путей сообщения
ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074

e-mail: svet.yasko@yandex.ru
тел.: 89086470397

26.03.2020

Подпись *Ясько С. В.*
ЗАВЕРЯЮ:
Начальник общего отдела Иргупс
Подпись *Ясько С. В.*
« 26 » 03 20 20 г.

