

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института катализа

Г.К. Борескова СО РАН,

академик РАН

Бухтияров В.И.



12 января 2018 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения

Российской академии наук

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 – химия элементоорганических соединений.

Органические соединения фосфора занимают важное место в химии элементоорганических соединений и находят применение в качестве пластификаторов, эмульгаторов, экстрагентов, биологически активных препаратов, присадок к горючим и смазочным материалам и др. Однако сегодня их синтез базируется главным образом на использовании галогенидов фосфора и металлоорганических веществ, что приводит к образованию токсичных сточных вод и коррозии оборудования. Фосфорилирование органических соединений элементарным фосфором (в первую очередь нетоксичным и негорючим красным фосфором) является одним из наиболее удобных и перспективных путей формирования связи С-Р и синтеза фосфинов и фосфиноксидов, являющихся ключевыми объектами в химии фосфорорганических соединений и широко используемых для создания лигандов и дизайна катализаторов. При этом одним из эффективных способов перевода элементного фосфора в реакционную форму в настоящее время является разработанный сотрудниками Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН метод его активации под действием сверхсильных оснований или в условиях межфазного катализа.

В связи с этим диссертационная работа Матвеевой Е.А., посвященная направленному синтезу ряда новых или ранее труднодоступных фосфорорганических

соединений с объемными заместителями путем взаимодействия красного фосфора (или генерируемого из него фосфина) с замещенными стиrolами, галогенидами аренов и фуллереном  $C_{60}$  в присутствии сверхосновных каталитических систем, является актуальной и важной с практической точки зрения.

Рукопись диссертации изложена на 143 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 163 источника.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, а также изложена научная и практическая значимость работы.

**Первая глава** диссертационной работы (литературный обзор) посвящена известным методам фосфорилирования алкенов, алкинов и органических галогенидов элементарным фосфором и генерируемым из него фосфином в присутствии сверхсильного основания КОН/ДМСО. Выполненный анализ опубликованных работ позволил автору сделать выводы о перспективности исследования реакций прямого фосфорилирования элементарным фосфором замещенных диенов и элементозамещенных алкенов, а также реакций фосфинирования галогенидов конденсированных аренов в присутствии сверхоснований, поскольку данные о проведении подобных исследований отсутствуют в литературе.

**Во второй главе**, состоящей из четырех разделов, представлены собственные результаты автора, посвященные развитию реакции фосфорилирования электрофилов элементарным фосфором или фосфином в сверхосновных средах (КОН/ДМСО).

В первом разделе данной главы автор изучает реакции прямого фосфорилирования красным фосфором  $\alpha$ -метилстирола, 4-хлор- $\alpha$ -метилстирола и димера  $\alpha$ -метилстирола как при термическом нагревании, так и в условиях микроволнового содействия, а также 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и винил(триметил)силана. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что изменение метода и продолжительности нагрева оказывает значительное влияние на состав продуктов. Варьируя способ нагрева и температуру, автору удалось получить различные фосфиновые производные исходных соединений с препаративным выходом. Также в данном разделе продемонстрирована перспективность применения синтезированных третичных фосфинов  $\alpha$ -метилстирола и 4-хлор- $\alpha$ -метилстирола в реакциях халькогенирования (S<sub>8</sub>, Se) и кватернизации (MeI) с получением соответствующих производных с выходом выше 90%.

Во втором разделе главы 2 автором выполнено исследование реакции прямого фосфорилирования галогенидов конденсированных аренов (9-бромантрацена и 1-бромнафталина) красным фосфором или фосфином в сверхосновных средах. При

нагревании 9-бромантрацена и красного фосфора в системе КОН/ДМСО( $H_2O$ ) в течение 3 ч при температуре 60 °С автору удалось получить 9-антраценилфосфиновую кислоту с выходом до 10%. Данная реакция была осуществлена впервые, а также был предложен ее вероятный механизм. Детальное исследование взаимодействия фосфина, генерируемого из красного фосфора в присутствии различных сверхосновных систем (КОН/ДМСО,  $tBuOM(M = Na, K)/ДМСО$ ), с 1-бромнафталином показало, что выход и соотношение образующихся динафтилфосфина (динафтилфосфиноксида) и тринафтилфосфина зависят от условий реакции и природы основания. В оптимизированных условиях выход указанных соединений достигал 45 (для фосфиноксида) и 34%, соответственно. Данная реакция также была исследована впервые, и был предложен ее вероятный механизм.

Третий раздел данной главы посвящен взаимодействию фуллерена  $C_{60}$  с фосфином и его вторичными производными. В присутствии  $PH_3$  в условиях радикального инициирования автору удалось получить фосфорсодержащие олигофуллерены с выходом 18-32%, в составе которых присутствуют группы фосфиновых и фосфоновых кислот. Моноприсоединение вторичных фосфинов (дифенилфосфина, бис(2-фенилэтил)фосфина) к фуллерену  $C_{60}$  в условиях микроволнового облучения позволило получить соответствующие фосфорсодержащие фуллерены с выходом 88 и 18%, являющиеся перспективными строительными блоками для дизайна лекарственных средств и современных материалов.

В четвертом разделе синтезированные диссертантом третичные фосфины, а именно трис(2-фенилпропил)фосфин и три(1-нафтил)фосфин, были использованы для дизайна новых Pd-содержащих металлокомплексов – катализаторов реакции Соногаширы. Исследование активности полученных комплексов в реакциях кросс-сочетания (а) 1-йод-4-нитробензола с различными ацетиленами и (б) 1-йод-4-нитробензола и 1-йод-4-метоксибензола с 1-этинил-4-нитробензолом показало, что катализаторы проявляют хорошую каталитическую активность. Препаративные выходы образующихся дизамещенных ацетиленов в их присутствии составили 75-78 и 51-95% для реакций (а) и (б), соответственно. Также на основе ранее полученного фосфина автором впервые был синтезирован комплекс Cu(I) с три(1-нафтил)фосфином и 1,10-фенатролином.

**Третья глава** диссертации состоит из 12 разделов и содержит методическую часть работы. В данной главе приводится детальное описание методик выполнения экспериментов, а также используемых методов анализа синтезированных соединений. Для подтверждения строения полученных соединений и интерпретации результатов автором были использованы современные методы анализа органических соединений – 1D и 2D

ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, ЭПР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ.

Следует отметить, что полученные в работе **результаты обладают достаточной научной новизной и имеют широкую практическую значимость**. Автором разработан удобный метод синтеза третичных фосфинов и Н-фосфиновых кислот реакцией красного фосфора с  $\alpha$ -метил- и 4-хлор- $\alpha$ -метилстиролами, а также димером  $\alpha$ -метилстирола в сверхосновной системе КОН/ДМСО( $H_2O$ ).

Впервые в реакцию с красным фосфором введен диен (1,4-дифенилбутadiен-1,3). Важно отметить, что в данном случае протекает не только формирование С-Р связи, но и происходит восстановление связи С=C.

Систематически изучены реакции 1-бромнафталина и 9-бромантрацена с красным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в сверхосновных системах. На их основе автором разработан удобный метод синтеза органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот с объемными радикалами.

Получены новые (или ранее труднодоступные) представители востребованных функциональных фосфорсодержащие фуллеренов из фуллерена  $C_{60}$  и фосфина или вторичных фосфинов. Ряд представленных в работе соединений был синтезирован впервые. Полученные в работе фосфорорганические соединения в дальнейшем могут быть использованы для дизайна новых металлокомплексных катализаторов.

К работе есть ряд замечаний/вопросов:

1. Насколько правомерно в названии диссертации упоминается элементный фосфор, поскольку в обсуждении результатов диссертации и в автореферате говорится только о красном фосфоре или о генерируемом из него фосфине?
2. На основе полученных трис(2-фенилпропил)фосфина и три(1-нафтил)фосфина были синтезированы палладиевые комплексы, каталитическая активность которых исследована в реакции Соногаширы. Однако в работе нет четкого обоснования, почему автор остановил выбор именно на этой реакции кросс-сочетания?
3. Автором в реакцию с красным фосфором впервые введен винилтриметилсилан. Однако выход образующейся при этом 2-(триметилсилил)этилфосфиновой кислоты не превышает 5%. Можно ли эту реакцию рассматривать как препаративную?
4. Литературный обзор содержит большое количество подразделов, некоторые из которых можно было бы объединить. Заключение к литературному обзору целесообразно было бы выделить в качестве отдельного пункта. Диссертация содержит ряд пунктуационных ошибок. В методиках получения соединений 2а,б и 3а,б

(пункт 3.1 диссертации) содержатся опечатки в обозначении соединений: 1а и 1б вместо 2а и 2б, 96 и 98 вместо 3а и 3б.

5. Методики синтеза соединений 2-5, а также 9 и 11, описанные в экспериментальной части, содержат также гидрохинон в качестве исходного реагента. Однако его присутствие не отражается на схемах в диссертации и автореферате. Укажите, пожалуйста, какова его роль?
6. В общей методике получения фосфиновых кислот 5а,б (стр. 100 диссертации) указано, что смесь исходных компонентов перемешивали в течение 2 часов, тогда как на схемах 63 (диссертация) и 2 (автореферат) указано 3 часа. На схеме 64 диссертации и схеме 6 автореферата время реакции составляет 1 час, тогда как по методике (стр. 103 диссертации) смесь перемешивали в течение 30 мин. Кроме того, на схемах 65 (диссертация) и 6 (автореферат) время реакции образования фосфиновой соли составляет 1 час, тогда как по методике (стр. 104 диссертации) синтез проводили в течение 5 часов. Время реакции не варьировалось. На схеме 67 диссертации и схеме 8 автореферата указаны различные времена обработки МВИ (15 и 10 минут). Укажите, пожалуйста, какие времена являются верными?


Однако данные замечания не снижают ценности работы. В целом диссертационная работа выполнена на высоком уровне. Автором проведен большой объем экспериментальных исследований с привлечением современных методов характеристики органических соединений. Достоверность и новизна основных выводов диссертации не вызывают сомнений. Работа прошла апробацию на четырех научных конференциях. По результатам диссертации опубликовано восемь работ в рецензируемых научных журналах. Автореферат и публикации автора достаточно полно отражают основное содержание и выводы диссертации.

Таким образом, рецензируемая диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне, а также объему и достигнутым результатам полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г.), а также соответствует паспорту специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а ее автор – Матвеева Елена Александровна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

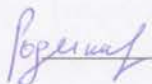
Отзыв составлен заведующей лабораторией каталитического жидкофазного синтеза органических соединений, доктором технических наук Пай Зинаидой Петровной и научным сотрудником группы катализаторов и процессов на основе гетерополикислот,

кандидатом химических наук Родиковой Юлией Анатольевной. Отзыв на диссертацию заслушан и утвержден на расширенном семинаре лаборатории каталитического жидкофазного синтеза органических соединений Института катализа СО РАН, протокол семинара № 1 от «15» января 2018 г.

Зав. лабораторией каталитического жидкофазного синтеза органических соединений Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, доктор технических наук  
Раб. тел.: +7(383)3269567  
E-mail: zpai@catalysis.ru

 /Пай Зинаида Петровна  
«22» января 2018 г.

Научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, кандидат химических наук  
Раб. тел.: +7(383)3269585  
E-mail: rodikova@catalysis.ru

 /Родикова Юлия Анатольевна  
«22» января 2018 г.

Подписи д.т.н. Пай З.П. и кандидата химических наук Родиковой Ю.А. заверяю.

Ученый секретарь ИК СО РАН, д.т.н.  Козлов Денис Владимирович



ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.