

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Храповой Ксении Олеговны «Новые аспекты химии вторичных фосфинхалькогенидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

В ряду фосфорорганических соединений фосфинхалькогениды находят применение в самых различных областях. Они используются для создания экологически безопасных антипиренов, отбеливателей целлюлозы, экстрагентов, металлокомплексов, специальных растворителей и лекарственных веществ, а также для синтеза органических и элементоорганических соединений, труднодоступных известными методами.

Расширение синтетического потенциала фосфинхалькогенидов с целью повышения их доступности и потенциала применения несомненно является актуальной задачей.

Диссертационная работа Храповой К.О. выполнялась в соответствии с планом НИР ИрИХ СО РАН по проекту: "Разработка новых атом-экономных реакций ацетилена, его замещенных и производных, фундаментальных гетероциклов, элементного фосфора, фосфорорганических и фосфорхалькогенорганических соединений, в том числе, с участием активированных анионов, цвиттер-ионов, карбенов и радикалов с целью получения физиологически активных веществ и инновационных материалов для передовых технологий" (№ государственной регистрации 01201281991). при государственной поддержке ведущих научных школ (грант № НШ-1550.2012.3 "Направленный синтез на базе ацетилена и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных нанокомпозитов с целью получения веществ и материалов для высоких технологий") и Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ № 15-03-01257а "Консеквентное N-винилирование и C-фосфорилирование азинов и азолов системой электронодефицитные ацетилены/вторичные фосфинхалькогениды: новая методология функционализации фундаментальных гетероциклов".

Работа обладает научной новизной и практической значимостью:

Исследована реакционная способность в некаталитических условиях вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами, с протоногенными гидроксилсодержащими соединениями, с азинами и ацетиленкарбоксилатами, получены соответствующие

гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды, О-эфиры фосфиновых кислот и С-фосфорилированные N-винилдигидроазины. Вторичные фосфинхалькогениды в отсутствие растворителя быстро и количественно присоединяются к альдегидам, образуя соответствующие гидроксилсодержащие третичные фосфинхалькогениды.

В классических условиях реакции Атертона-Тодда вторичные фосфинхалькогениды оказались удобными фосфорилирующими агентами гидроксилсодержащих природных соединений, таких как 3-гидрокси-, 3-гидрокси-7-метокси-, 3-гидрокси-4'-метокси- и 5,7-дигидроксифлавоны, диацетон-*D*-глюкоза. Показано, что окислительное кросс-сочетание спиртов или фенолов и вторичных фосфинсульфидов или фосфинселенидов по типу Атертона-Тодда может осуществляться в отсутствие основания в среде четыреххлористого углерода, непосредственно участвующего в реакции.

Осуществлено консеквентное С-фосфорилирование и N-винилирование пиридинов и хинолинов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены и на его основе разработан удобный метод синтеза ранее неизвестных С(4)-халькогенофосфорильных (*E*)-N-этенил-1,4-дигидропиридинов и С(1)- или С(2)-халькогенофосфорильных (*E*)-N-этенил-1,2-дигидрохинолинов.

Автором убедительно показана эффективность некаталитического присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в отсутствие растворителя по сравнению с реакцией в растворе. Известна реакция дифенилоксида с бензальдегидом без растворителя в присутствии карбоната натрия и при микроволновом содействии при 110°C, приводящая к гидроксibenзилфосфиноксиду с выходом 88% за 20 мин. Практически тот же результат (85% за 15 мин) получен Храповой К.О. при 20-22°C без микроволнового воздействия и катализатора. Это ставит под вопрос необходимость применения в таких реакциях, по меньшей мере, некоторых основных катализаторов. К сожалению, автором не осуществлено взаимодействие этих реагентов без растворителя, но (для сравнения) в присутствии катализатора.

В упрощенном варианте реакции Атертона-Тодда (в отсутствие основания) ав-

тором доказано, что вторичные фосфинхалькогениды на первой стадии реагируют с тетрахлоридом углерода, образуя хлорфосфаты, которые далее этерифицируются спиртами и тиолами или амидируются аминами. В то же время механизм классической реакции (в присутствии окислительной системы триэтиламин – CCl_4) предполагает на начальном этапе в качестве активного агента триэтиламин, как нуклеофил, который либо депротонирует исходный фосфинхалькогенид, либо атакует молекулу CCl_4 , в обоих случаях приводя к соответствующему хлорфосфату. Действительно, в зависимости от природы фосфинхалькогенида и спирта, тиола или амина, реакция Атертона-Тодда осуществляется лишь в присутствии основания или протекает заметно быстрее, чем без него. Однако это может быть обусловлено и смещением обратимой реакции под действием основания, как акцептора хлористого водорода. Возможно, механизм реакции удалось бы уточнить, осуществив её в присутствии основания, эффективного лишь в качестве акцептора хлористого водорода.

Образование значительных количеств (до 56%) ангидрида тиофосфиновой кислоты в реакции бис(2-фенилэтил)фосфинсульфида с амиловым спиртом в среде четыреххлористого углерода автор относит за счет присутствия следовых количеств воды. Однако кислородные атомы в соизмеримых с требуемым для формирования ангидрида количествах присутствуют лишь в спирте. Возможно, в этой побочной реакции наряду с ангидридом образуется амилхлорид, который автор не идентифицировала, удалив вместе с растворителем.

В тексте диссертации встречаются опечатки и стилистические погрешности (сс. 12, 13, 28, 35, 73, 74).

Указанные небольшие замечания не влияют на положения и выводы работы Храповой К.О.

По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах. Результаты исследований представлялись научной общественности на двух Всероссийских конференциях.

Целью работы являлось получение новой фундаментальной информации о реакционной способности фосфинхалькогенидов. Указанная цель в рамках поставленных задач автором достигнута. Диссертационная работа Храповой К.О., в целом, яв-

ляется завершённой. В результате этой работы стали препаративно доступными функциональные фосфорилированные флавоноиды и диацетон-*D*-глюкоза; осуществлены реакции вторичных фосфинхалькогенидов с альдегидами в отсутствие катализатора и растворителя, а также реакция окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов со спиртами и фенолами типа Атертона-Тодда в отсутствие оснований; на основе исследованного автором взаимодействия вторичных фосфинхалькогенидов, азинов и ацетиленкарбоксилатов разработан удобный метод однореакторной функционализации фундаментальных гетероциклов.

Автореферат соответствует основным положениям диссертации.

Таким образом, диссертация Храповой Ксении Олеговны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для развития химии вторичных фосфинхалькогенидов. Материал диссертации полностью соответствует пункту 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013). Автор диссертационной работы - Храпова Ксения Олеговна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по химии элементоорганических соединений.

15 сентября 2016 года

Официальный оппонент

Барышок Виктор Петрович

Д.х.н., профессор,

профессор кафедры химической технологии

ФГБОУ ВО «Иркутский национальный

исследовательский технический университет

(664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83, кафедра химической технологии,

E-mail: baryvik@yandex.ru)

