

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Руссавской Н.В. на диссертацию КСЕНИИ ОЛЕГОВНЫ ХРАПОВОЙ «Новые аспекты химии вторичных фосфинхалькогенидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Фосфинхалькогениды заслуженно занимают важное место в химии органических производных фосфора. Это определяется не только их практическим значением, особенно в качестве экстрагентов благородных и трансураниевых элементов, но и в качестве интересных моделей исследования важнейших закономерностей элементоорганической химии. Вторичные фосфинхалькогениды привлекательны еще и тем, что содержат реакционноспособный атом водорода, соединенный с фосфором, наличие которого обеспечивает эффективное фосфорилирование самых разнообразных органических соединений. В этом отношении химия вторичных фосфинхалькогенидов практически безгранична, а ее развитие, несомненно является актуальным, обеспечивая научный прогресс не только в самой элементоорганической химии, но и во многих смежных областях, включая такие прикладные аспекты, как создание новых типов экстрагентов, новых каталитических систем и новых методов органического синтеза. Не случайно исследования в данном направлении получили поддержку Российских ведущих научных школ и Российского фонда фундаментальных исследований.

Долгое время вторичные фосфинхалькогениды относились к редким и труднодоступным производным фосфора, и только разработка в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН эффективных методов их синтеза обеспечила интенсивные исследования химии этого класса элементоорганических соединений. Рецензируемая диссертация является важной составной частью этих исследований.

Работа К.О. Храповой является ярким примером развития современных методов элементоорганического синтеза, направленных не только на получение ценных продуктов, но и на совершенствование соответствующих процедур. Так, в работе впервые показана возможность осуществления присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам в отсутствие растворителя. А это означает, что упрощается не только сам синтез, но и упрощается

выделение целевых продуктов. Не секрет, что во многих случаях, в том числе и промышленного органического синтеза, выделение продукта представляет собой более трудоемкую операцию по сравнению с операцией его получения. Разработанная реакция открыла путь к широкому кругу гидроксилсодержащих третичных фосфинхалькогенидов, выходы которых во всех примерах приближаются к количественным. Полученные соединения могут участвовать в дальнейших превращениях, обусловленных наличием гидроксила, что убедительно показано на примере их присоединения к активированной тройной связи.

Как новый аспект химии вторичных фосфинхалькогенидов в работе получила развитие реакция Атертона-Тодда. При этом осуществлено существенное расширение круга гидроксилсодержащих реагентов, причем предпочтительно в сторону природных объектов – флавоноидов и производных углеводов. Такой подход может обеспечить синтез важных биологически активных продуктов. Кроме того показано, что при фосфорилировании диацетонного производного глюкозы полученный продукт является оптически активным. А это открывает возможности создания металлокомплексных катализаторов, при участии которых может осуществляться асимметрический синтез. Важным моментом диссертации является изучение механизма реакции Атертона-Тодда и совершенствование методики ее проведения в отсутствие органического амина. Этот результат имеет большое значение для синтетического применения реакции.

Важным и интересным разделом диссертации является разработка и изучение трехкомпонентных реакций фосфинхалькогенидов с азинами (пиридины или хинолины) и соединениями с активированной тройной связью. Реакции подобного типа являются своеобразным мостиком между элементоорганической химией и важной областью органической химии – химии ацетилена. Осуществление таких реакций позволило К.О. Храповой разработать методы синтеза виниловых производных дигидроазиновых структур с высокими выходами. Полученные в работе основные закономерности протекания данной реакции уже показывают ее высокий синтетический потенциал и необходимость ее более детального исследования.

Структура всех синтезированных соединений надежно доказана совокупностью современных физико-химических методов, включая данные рент-

геноструктурного анализа многих соединений. Это позволяет говорить о высокой достоверности полученных результатов и сделанных выводов.

Материал диссертации подробно представлен в 9 научных статьях, из которых 4 опубликованы в зарубежных журналах с высоким импакт фактором. Работа была апробирована на двух конференциях высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация безукоризненно оформлена и содержит все необходимые разделы. Литературный обзор (общий список литературы 275 наименований) посвящен анализу литературных данных по реакционной способности вторичных фосфинхалькогенидов. Знакомство с этой главой убедительно показывает, что химия вторичных фосфинхалькогенидов – бурное развивающееся направление в фосфорорганической химии. А с учетом того, что важнейшие работы в этой области относятся буквально к последним десятилетиям, можно уверенно утверждать, что именно в настоящее время это направление интенсивно развивается. Вторая и третья главы посвящены собственным исследованиям автора.

Знакомство с диссертацией, авторефератом и некоторыми работами автора не дает поводов для принципиальной критики содержания работы. Можно высказать лишь следующие замечания:

1. В первых разделах литературного обзора даже нет упоминания о том, что вторичные фосфинхалькогениды присоединяются не только к альдегидам, но и к кетонам. Во-первых, это снижает синтетическую ценность объектов исследования, во-вторых, в самом обзоре (с. 40, 41) приводятся данные об участии карбонильной группы ацетиленовых кетонов в реакции.
2. На стр. 71 приведены значения углов вращения синтезированных продуктов из ацетонового производного глюкозы. Очевидно, они получены для различных длин волн, что не отражено в таблице. Кроме того, для сравнения необходимо было указать угол вращения исходной ди-ацетон-D-глюкозы, чтобы видеть влияние фосфорильного заместителя на угол вращения.
3. Для объяснения механизмов некоторых изучаемых реакций автор привлекает участие пирамидальной таутомерной формы исходных фосфинхалькогенидов с образованием структуры с трехвалентным фосфором. Возникает вопрос: как влияет природа атома халькогена (переход

от кислорода к сере или селену) на возможность такого таутомерного перехода?

Указанные замечания не снижают ценности данной диссертационной работы. Диссертация К.О. Храповой является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для элементоорганической химии. Она полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Храпова Ксения Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Профессор кафедры  
«Техносферная безопасность»  
доктор химических наук, доцент

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

Тел. 89086639759

15.09.2016



*Руссавская*  
Руссавская Наталья  
Владимировна

