

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Корочевой Анастасии Олеговны «Новые ароматические и гетероароматические электрофилы в реакциях прямого фосфорилирования элементарным фосфором в сверхосновных системах», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Производные фосфора, такие как фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты, находят широкое применение в качестве лигандов для синтеза металлокомплексов различного назначения, эффективных экстрагентов редких, благородных металлов и трансурановых элементов, антипиренов и строительных блоков для синтеза лекарственных препаратов. Поэтому разработка новых методов формирования связи углерод-фосфор остается одной из важных задач элементоорганической химии. Значительный вклад в эту область внесли ученые Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, которые открыли и успешно разрабатывают реакцию элементарного фосфора с различными электрофилами (алкены, ацетилены, алкил-, аллил- и бензилгалогениды) в сверхосновных системах типа щелочь/ДМСО или в условиях межфазного катализа (реакция Трофимова-Гусаровой).

Диссертационная работа Корочевой А. О., посвященная дальнейшему развитию прямых реакций элементарного фосфора с арилзамещенными стиrolами, инденом и галогенпиридинами в сверхосновных системах типа щелочь/ДМСО, несомненно **актуальна** и вносит заметный вклад в химию фосфора и гетероциклических соединений.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по теме: "Разработка новых атом-экономных реакций ацетилена, его замещенных и производных, фундаментальных гетероциклов, элементарного фосфора, фосфорорганических и фосфорхалькогеноорганических 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). Отдельные разделы работы выполнялись при государственной поддержке ведущих научных школ (гранты № НШ-3230.2010.3 и № НШ-1550.2012.3 "Направленный синтез на базе ацетилена и его производных новых универсальных строительных блоков, биологически активных соединений, мономеров, макромолекул и гибридных нанокomпозитов с целью получения веществ и материалов для высоких технологий"), а также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (Грант РФФИ № 12-03-31097 "mol_a" "Одностадийный синтез неизвестных или труднодоступных стерически затрудненных фосфинов и фосфиноксидов из элементарного фосфора и новых комплементарных электрофилов").

Рукопись диссертации изложена на 183 страницах машинописного текста. Работа построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 316 источников. Первая глава (обзор литературных данных) посвящена анализу известных реакций фосфорилирования

арил-, гетарилалкенов и органилгалогенидов и их производных элементарным фосфором в присутствии сильных оснований; вторая глава - изложению и обсуждению результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе.

В литературном обзоре достаточно полный анализ процитированных работ, по сути, представляет собой обоснование правомерности проведения автором собственных исследований и позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, в литературе отсутствуют данные о прямом фосфорилировании элементарным фосфором таких доступных электрофилов, как 1*H*-инден и галогенпиридины, хотя изучение и реализация этих процессов позволяет получить новые фундаментальные и практически значимые результаты для фосфорорганической химии. Во-вторых, препаративные возможности реакции Трофимова-Гусаровой могут быть расширены взаимодействием стиролов и системы элементарный фосфор/гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель за счет введения в этот процесс новых замещенных терминальных и интернальных стиролов.

Во второй главе автором показано, что красный фосфор реагирует с 2-, 3- и 4-метилфенилэтенами, а также с 2,4,6-триметилфенилэтенем в сверхосновной системе КОН/ДМСО при микроволновом содействии (MW, 600 W, 5 мин) с образованием смесей соответствующих третичных фосфинов и их оксидов. Обработкой этих смесей водным раствором пероксида водорода синтезированы трис[2-(3-метилфенил)этил]-, трис[2-(4-метилфенил)этил]-, трис[2-(2-метилфенил)этил]-, трис[2-(2,4,6-триметилфенил)этил]фосфиноксиды с выходами около 50%.

Впервые проведена реакция красного фосфора с интернальными стиролами, протекающая хемоселективно в системе КОН/ДМСО(Н₂О) с образованием 1-алкил-2-фенилэтилфосфиновых кислот.

На основе трехкомпонентного взаимодействия между ароматическими алкенами, красным фосфором и элементарной серой, протекающего в системе КОН/ДМСО/Н₂О при микроволновом содействии, разработан одnoreакторный синтез третичных фосфинсульфидов: трис(2-фенилэтил)-, трис[4-*мет*-бутилфенилэтил]-, трис(4-хлорфенилэтил)фосфинсульфидов.

Показано, что прямое фосфорилирование 1*H*-индена системой красный фосфор/КОН/ДМСО(Н₂О) хемоселективно протекает с образованием 2,3-дигидро-1*H*-инден-2-илфосфиновой кислоты.

В работе впервые реализована реакция элементарного фосфора с 2-бромпиридином, приводящая к трис(2-пиридил)фосфину с выходом до 62%. Фосфорилирование протекает в сверхосновной системе МОН/ДМСО/Н₂О и представляет собой первый пример формирования *Csp*²-Р связи непосредственно из элементарного фосфора и гетарилгалогенидов.

Найдено, что трис(2-пиридил)фосфин реагирует стереоселективно с 1-ацил-2-фенилацетиленами в воде, образуя *E*-ди-2-пиридил-(1-фенил-2-ацилэтил)фосфиноксиды.

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы трис(2-пиридил)фосфина с хлоридами кобальта(II) и палладия(II).

Все полученные А.О. Корочевой результаты достоверны, обладают несомненной научной новизной и вносят существенный вклад химию фосфорорганических соединений. Практическим следствием диссертационной

работы является то, что она обогатила тонкий органический синтез новыми удобными подходами к одnoreакторному синтезу третичных фосфинсульфидов при микроволновом содействии, 2,3-дигидро-1*H*-инден-2-илфосфиновой кислоты хемоселективным фосфорилированием 1*H*-индена системой красный фосфор/КОН/ДМСО(H_2O), а также трис(2-пиридил)фосфина и его производных.

Результаты работы могут быть использованы в Иркутском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Московском государственном университете, Институте органической химии РАН, Институте органической химии СО РАН, Институте органической и физической химии КазНЦ РАН.

Поводов для принципиальной критики работа А. О. Корочевой не вызывает.

Несколько замечаний, которые ни в коей мере не умаляют достоинства диссертации:

1. Насколько правомерно в названии диссертации упоминаются ароматические электрофилы вместо соответствующих арилзамещенных, так как в этих случаях фосфорилирование идет не в ароматическое кольцо (за исключением индена)?

2. Схема образования комплекса $[Co(Pu_3P)_2]Cl_2 \cdot 8H_2O$ дана некорректно, поскольку в левой и правой ее частях указано разное количество воды. Следовало бы указать, что реакцию проводили в водном метаноле.

3. По-видимому, наряду с системой CsF/NaOH/ДМСО автору было бы попытаться использовать CsF/LiOH/ДМСО. Последняя в некоторых синтезах показала более высокую эффективность по сравнению с системой КОН/ДМСО, например, в синтезе 4-метил-3-окса-1-азабицикло[3.1.0]гексанов.

4. На схеме 83 в интермедиате **119** при атоме фосфора указан лишний атом водорода.

5. Раздел 2.6.6. (стр. 96) неудачно начинается словами «В этой работе [254] мы описываем еще один простой и эффективный синтез трис(2-пиридил)фосфина...». Слово «этой» явно лишнее, тем более что предыдущая ссылка [250].

6. Буквально в следующем предложении скорость подачи газовой смеси измерялась количеством пузырьков в минуту. Необходимо было пересчитать в единицах измерения мл/мин, поскольку размер этих пузырьков сильно зависит от диаметра капилляра.

В то же время следует подчеркнуть, что достоверность и новизна основных выводов диссертационной работы не вызывают сомнения. Они базируются на достаточно большом объеме экспериментальных данных, свидетельствующих о том, что диссертант в совершенстве владеет современными методами работы химика-органика. Для установления структуры полученных индивидуальных соединений и интерпретации полученных результатов автор умело использует современные физико-химические методы ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P), ИК спектроскопию, РСА, хроматографию, а также данные элементного анализа.

Содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и публикациях в престижных отечественных и зарубежных журналах и сборниках тезисов.

В целом, рецензируемая работа является завершенным трудом, выполненном на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

Таким образом, диссертация Корочевой Анастасии Олеговны на соискание ученой степени кандидата наук является научно-квалификационной работой, в

которой получены новые данные о закономерностях фосфорилирования замещенных стиролов, индена и галогенпиридинов элементарным фосфором в сверхосновных системах типа МОН/ДМСО, протекающих через первоначальное генерирование полифосфид- и полифосфинит-анионов из элементарного фосфора под действием активированных гидроксид-ионов и приводящих в зависимости от комплементарности реагентов к образованию органических фосфинов, фосфиноксидов и фосфиновых кислот, и имеющей существенное значение для химии фосфора и гетероциклических соединений, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а ее автор – Корочева А.О. – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник,
доктор химических наук



Васильцов А.М.

24 сентября 2014 г.

Подпись Васильцова Александра Михайловича заверяю:
Ученый секретарь ОАО «Иркутский
научно-исследовательского института благородных и
редких металлов и алмазов»

Лфони́на Т.Ю.

24 сентября 2014 г.

Подписи	<i>Васильцова А.М.</i>
удостоверяю	24.09.2014 г.
Ученый секретарь ОАО «Иргиредмет»	

Т.Ю. Лфонина

