



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный
университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ И
МЕЖДУНАРОДНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

К.Маркса ул., д.1, г. Иркутск, 664003
Тел.: (3952) 521-902 Факс: (3952) 20-13-07
ОКПО 02068226, ОГРН 1033801008218,
ИНН/КПП 3808013278/380801001

www.isu.ru, e-mail: prorectornir@isu.ru

№ _____

На № _____ от _____



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и
международной деятельности
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Иркутский государственный
университет», д-р соц. наук

К.В.Григоричев

«23» марта 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе **Литвинцева Юрия Игоревича** на тему: “Синтез фосфорилированных пиридинов и имидазолов на основе элементного фосфора”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Ключевые фосфороганические соединения фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты, нашли широкое применение в качестве уникальных лигандов для дизайна металлокомплексов, экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагентов. Различные комплексы фосфинов и его халькогенидов используются для разработки оптоэлектронных устройств, термостойких фотоматериалов, в качестве добавок к электролиту для литий-ионных аккумуляторов, прекурсоров для радиофармацевтических препаратов, а также в качестве строительных блоков. Однако можно отметить, что традиционные способы получения органических фосфинов и фосфиноксидов, базирующиеся на хлорных технологиях (с использованием хлоридов и хлорокиси фосфора), являются энергозатратными и экологически мало приемлемыми, поскольку сопровождаются образованием больших количеств трудно утилизируемых и вредных отходов производства. На сегодняшний день создание простых, технологичных и экологически приемлемых методов синтеза фосфороганических соединений остается актуальной задачей. Особенно перспективно в этом отношении использование в качестве

фосфорилирующего реагента элементного фосфора (особенно его негорючей и неядовитой красной модификации).

Большую роль в решении этой практически важной проблемы играют работы Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН под руководством академика Б. А. Трофимова. Им и его учениками открыт и разработан новый метод активации элементного фосфора (включая его наименее активную, но во многих отношениях более безопасную, красную модификацию) в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или гидроксид щелочного металла/вода/органический растворитель/катализатор межфазного переноса. Это позволило осуществлять прямое однореакторное фосфорилирование элементным фосфором электрофилов (алкены, ацетилены, алкилгалогениды) и получать ранее неизвестные или труднодоступные органические фосфины, фосфиноксины, а также фосфиновые и фосфоновые кислоты.

Кандидатская диссертация Ю.И. Литвинцева является логическим продолжением развития оригинальной реакции Трофимова-Гусаровой – фосфорилирования органических соединений элементным фосфором в присутствии сильных оснований и посвящена поиску новых электрофильных реагентов, способных в этих условиях формировать связь углерод-фосфор.

В настоящей работе разработаны новые удобные подходы к синтезу фосфорилированных пиридинов и имидазолов, основанные на реакциях элементного фосфора с галогенидами, содержащими пиридиновые и имидазольные циклы, в присутствии сверхоснований.

Цель исследования – изучение реакций фосфорилирования галогенипиридинов и имидазолов элементным фосфором в присутствии сильных оснований.

Диссертация изложена на 142 страницах. Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу известных методов синтеза фосфинов и их производных, содержащих пиридиновые группы; вторая глава – обсуждение результатов собственных исследований; необходимые экспериментальные подробности приведены в третьей главе, завершается рукописью выводами и списком литературы (256 наименований).

В первой главе (литературный обзор) приведен критический анализ известных методов синтеза органических фосфинов и их производных содержащих пиридиновые группы, рассмотрены возможности образования С-Р связи непосредственного из элементного фосфора, органилгалогенидов или галогенидов фосфора и алкенов или

органилгалогенидов, содержащих пиридиновые группы. Особое внимание уделено реакции красного фосфора с органилпиридинами в различных сверхосновных системах (КОН или NaOH/ДМСО, LiF/NaOH и другие). Сделан вывод о перспективности использования для формирования С-Р связи безгалогеновой методологии синтеза фосфорорганических соединений непосредственно из дешёвого и доступного элементного фосфора и легкодоступных электрофилов в суперосновных системах.

Во второй главе обсуждаются результаты собственных исследований, из которых можно отметить следующие моменты.

Из элементного фосфора и 2-(хлорметил)пиридина в сверхосновной системе КОН/H₂O/толуол/катализатор межфазного переноса (МФК) разработан удобный, технологически и экологически приемлемый метод синтеза трис(2-пиридилиметил)fosфиноксида, который уже использован как эффективный полидентатный лиганд для дизайна металлокомплексов. Описанный в литературе синтез этого лиганда многостадиен.

Разработан хемоселективный синтез трис(2-пиридили)fosфина из красного фосфора и 2-хлорпиридина в сверхосновной суспензии КОН/ДМСО в присутствии небольших количеств воды. В работе решена задача использования экономически более выгодного, а также менее токсичного 2-хлорпиридина вместо 2-бромпиридина.

На примере реакции кватернизации трис(2-пиридили)fosфина различными органическими моно- и дигалогенидами синтезированы соли фосфония с выходом от высокого до количественного. Общий характер реакции подтвержден получением дифосфониевых солей из трипиридилифосфина и органилдихлоридов.

Заслуживает внимание новый, удобный, эффективный метод синтеза органилди(2-пиридили)fosфиноксидов. Реакция реализуется через кватернизацию трипиридилифосфина органилгалогенидами и образовавшиеся *in situ* соли фосфония при комнатной температуре взаимодействуют с гидроксидом калия, формируя третичные фосфиноксиды или бисфосфиноксиды. Найдены условия в которых, неизвестные ранее арил{бис[ди-(2-пиридили)fosфиноксиды]}, могут быть получены в избытке алкилгалогенидов или в растворителе (ДМФА, в случае кристаллических органилгалогенидов) с выходом от среднего до количественного.

Разработан удобный одностадийный метод синтеза гипофосфитов 1*H*- и 1-органил-3*H*-имидазолия реакцией красного фосфора с имидазолами. Взаимодействие алкилимидаолов с красным фосфором легко протекает в системе КОН·0.5H₂O/EtOH (60-70 °C за 3 ч).

Синтезированные 1*H*- и 1-органилимидаэолигипофосфиты проявили себя как перспективные протонпроводящие ионные жидкости, которые могут быть использованы для придания электропроводности диэлектрическим полимерным материалам, на примере промышленной диэлектрической пленки ПЭТФ со сквозными микропорами, пропитанной новыми ионными жидкостями (модель протонпроводящей мембранны для топливных элементов). Показан эффект увеличения на 7 порядков электропроводности этой пленки, связанный с появлением протонной проводимости в микроканалах, заполненных ионными жидкостями.

В третьей главе диссертации автор приводит достаточно подробные детали выполненных им экспериментов. Эта часть работы свидетельствует о том, что докторант 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. Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементоорганического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Отдельные разделы работы проводились при государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-7145.2016.3), а также были поддержаны Российской фондом фундаментальных исследований (грант № 17-03-00739 а «Прямое фосфорилирование алкенил- и алкинилимидаэолов и -пиридинов элементным фосфором, *H*-фосфинами и их производными: синтез новых функциональных фосфорорганических соединений»).

Все полученные Ю.И. Литвинцевым результаты достоверны, обладают несомненной научной новизной и вносят существенный вклад в химию фосфорорганических соединений, в первую очередь, в химию фосфорилированных пиридинов и имидазолов.

Поводов для принципиальной критики работы Ю.И. Литвинцева не вызывает. Несколько вопросов и замечаний.

1. Почему при кватернизации трис(2-пиридинил)fosфина алкилгалогенидами образуются соли фосфония, а не образуется соли пиридиния?
2. Из красного и белого фосфора в близких условиях генерируются Р-центрированные (полифосфид- и полифосфинит-) анионы. Чем можно объяснить, что в случае реакции красного фосфора с 2-хлорметилпиридином образуется преимущественно третичный фосфиноксид, а в случае реакции красного фосфора с 2-хлорпиридином третичный фосфин?
3. Доступны ли коммерчески исходные субстраты 2-хлорметилпиридин и 2-хлорпиридин или их синтезировали самостоятельно?
4. Наблюдали ли миграцию положительного заряда в структуре гипофосфитов имидазолия? Насколько однозначно доказана их структура?
5. Для какой цели промышленному диэлектрику (ПЭТФ) повышать протонную проводимость?

В целом, диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне: Достоверность и новизна основных выводов диссертации, базирующихся на серьезном и качественном объеме полученных данных, хорошо воспроизводящихся и согласующихся между собой, не вызывает сомнений.

Основные результаты исследований прошли хорошую апробацию: список публикаций автора включает 5 научных статей, опубликованных в ведущих зарубежных (*Tetrahedron Letters*, *Synlett*, *Mendeleev Communications*, *AIP Conference Proceedings*) и отечественных журналах. Результаты работы были представлены на Всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутском национальном исследовательском техническом университете, Иркутском государственном университете путей сообщения, Российском химико-

технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Московском, Казанском и Иркутском государственных университетах и др.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Таким образом, настоящая диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости несомненно, удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции Постановления Правительства РФ № 355 от 21 апреля 2016 г., а ее автор – Литвинцев Юрий Игоревич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Диссертация, автореферат и данный отзыв обсуждены на объединенном научном семинаре кафедры органической химии химического факультета и лаборатории органического синтеза и полимеризационных процессов НИИ нефте- и углехимического синтеза Иркутского государственного университета (протокол № 5 от 11 марта 2020 г.).

Отзыв составлен:

Профессор кафедры теоретической
и прикладной органической химии и
полимеризационных процессов
Иркутского государственного
университета, доктор химических наук,
(3952)521-102, kizhnyaev@chem.isu.ru



Кижняев Валерий Николаевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», почтовый адрес: 664003, Российская Федерация, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1, тел. +7 (3952) 521-900, факс+7 (3952) 243-453 электронная почта: rector@isu.ru, <https://isu.ru/>