

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гальперина Вадима Евгеньевича
«ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ 3а,6а-ДИАЗА-
1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ – ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ
НОВОГО КЛАССА АННЕЛИРОВАННЫХ ДИАЗАФОСФОЛОВ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений

Квалификационная работа Гальперина В. Е. посвящена изучению химических свойств аннелированного 3а,6а-диаза- 1,4-дифосфапенталена (DDP) и его производных в реакциях присоединения, замещения, окисления-восстановления; определению особенностей строения и гипервалентного взаимодействия N-P в производных DDP. Соединения со связями фосфор-азот являются, наверное, самыми востребованными в фосфорорганической химии, благодаря уникальным свойствам, проявляющимся при координации с металлами, каталитических превращениях с их участием, в координационных полимерах, биомиметиках и прочих направлениях.

Актуальность диссертационной работы обусловлена как теоретической значимостью производных фосфор- и азот-содержащих гетероциклов, их необычной структурой, так и практическими важными свойствами в различных областях науки и техники. Направленный синтез сложных фосфор-азотистых лигандов в настоящее время сталкивается с рядом проблем, поскольку закономерности организации таких связей оставались неясными, пути управления перегруппировками фосфор- и азот-содержащих лигандов очень сложные и непредсказуемые, механизмы процессов оставались неоднозначными. Поэтому разработка подходов целенаправленного конструирования новых перспективных P,N-лигандов и установления их структуры и свойств, безусловно, является **актуальной и практически важной** задачей.

Работа Гальперина В.Е. является достойным продолжением традиций замечательной нижегородской школы элементоорганических соединений.

Научная новизна работы определяется обнаружением новых реакций присоединения галогенуглеводородов к DDP, неизвестных для обычных азафосфолов. Так, автор впервые показал, что при взаимодействии моно- и полигалогеналкилов с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном образуются продукты 1,1- или 1,4-присоединения в зависимости от субстрата, где атом фосфора(III) сохраняет свою валентность. Показано, что продукты 1,1-присоединения галоидалкилов и хинонов характеризуются наличием гипервалентного (трёхвалентного четырёхкоординированного) атома фосфора. Впервые осуществлен синтез стабильных «аддуктов» карбенов с DDP. Впервые показано, что 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален ведёт себя как восстановитель по отношению к хлоридам фосфора. Установлены необычные по сравнению с обычными азафосфолами химические свойства 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена - первого представителя нового класса аннелированных азафосфолов (гетеропенталенов), что позволило расширить известные представления о свойствах и структуре фосфорсодержащих гетероциклов. **Практическая значимость работы** связана с разработкой подходов к функционализации 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена – синтезу производных DDP, являющихся строительными блоками для получения

олигомеров и полимеров, имеющих большой потенциал в создании материалов для органической электроники.

Достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и **достоверность** сделанных выводов, является использование широкого ряда современных методов – рентгеноструктурного анализа, спектральных методов, квантово-химических расчетов.

Принципиально важным результатом следует считать установление реакционной способности 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (DDP) с галогенуглеводородами, присоединение которых может идти как по двум атомам фосфора (1,4-присоединение), так и по одному (1,1-присоединение) в зависимости от совокупности факторов.

Один из эффективных удачных синтетических подходов автора позволил осуществить синтез ряда стабильных «аддуктов» карбеноидных частиц R₂C с 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном, причем показать, что природа заместителя R₂C определяет структуру образующегося соединения и характер связи фосфор-азот в диазидифосфапенталеновом фрагменте. Электрон-делокализирующие группы (SiC)₄C, (HC)₄C, (NC)₂C и (MeCO)₂C способствуют ковалентному связыванию N-P и образованию цвиттер-ионных соединений, в то время как R₂C-заместители, не обладающие таким свойством, приводят к невалентному взаимодействию азот-фосфор.

Изучение капризных и не всегда устойчивых производных требовало высокого экспериментального мастерства исполнителя. Так, автор установил, что реакции DDPCl₂ с бензилидентрифенилфосфораном дают продукты замещения одного и двух атомов хлора на Ph₃PCPh-группу. Установлено, что наличие легко уходящей группы (анион хлора) способствует образованию стабилизированного катиона с делокализацией положительного заряда и заметным удлинением связи фосфор-азот (в цикле с трехкоординированным фосфором). С другой стороны, ковалентное P-C связывание заместителей у обоих атомов фосфора в диазидифосфапенталеновом фрагменте приводит к существенному искажению его геометрии и пирамидализации атомов азота.

Автору постоянно предстояло преодолевать трудности при достижении поставленных целей, а именно искать более кинетически устойчивые структуры, условия более селективных синтезов, избегания побочных реакций, с чем соискатель успешно справился.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными и в будущем было бы интересно распространить их и на другие соединения со связями фосфор-азот.

Вместе с тем методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

Небольшое замечание связано с не совсем удачной формулировкой цели работы. Цель не должна включать слово «изучение», поскольку изучение-это все, что делает исследователь, это процесс, который имеет свою цель. Какова цель этого изучения? Изучать можно всю жизнь, а в рамках работы нужно что-то установить, и т.п. Сделанное замечание несколько не умаляет общее очень хорошее впечатление от работы.

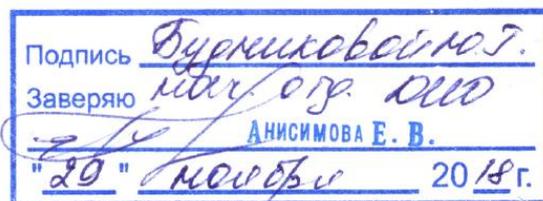
В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней

действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное и прикладное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором (статьи в Euror.J.Inorg.Chem., ZAAC).

По **актуальности** темы, объему выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа Гальперина В.Е. соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года., и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития соответствующей специальности диссертации отрасли знаний, и ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Доктор химических наук,
Заведующая лабораторией
электрохимического синтеза
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова– обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

Будникова Юлия Германовна



Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова– обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

8(843)279-53-35 (лаборатория ЭХС)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: arbuzov@iopc.ru, yulia@iopc.ru