

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Вадима Евгеньевича Гальперина «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 наук по специальности 02.00.08 — химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа В. Е. Гальперина посвящена изучению реакционной способности 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена (ДДП), нового представителя весьма необычного класса сопряжённых гетероциклов. ДДП можно считать устойчивым бирадикалом (точнее, бирадикалоидом) со значительной делокализацией электронной плотности и высокой поляризуемостью, приводящей к стабилизации структур с разделением зарядов. Химия этого соединения малоразвита и практически неизвестна для его аналогов. Поэтому она нуждается в накоплении экспериментального материала по взаимодействию ДДП с реагентами различной природы, с последующей систематизацией полученной информации. Системы с хорошей поляризуемостью и делокализацией заряда могут найти практическое применение в оптических и электронных устройствах, в каталитических системах. Бициклическую систему в ДДП можно рассматривать как аналог металлоцентра в комплексном соединении, обладающий способностью обратимого 2-электронного окисления и активации связей в органических субстратах. При этом ДДП потенциально обладает возможностью тонкой настройки за счёт функционализации аннелированных циклов и более разнообразной реакционной способностью за счёт большей протяжённости сопряжённой системы. Не сомневаюсь, что подобное сочетание свойств приведёт к большому интересу к химии этого класса соединений.

Экспериментальная работа выполнена В. Е. Гальпериным на высоком уровне. Получение новых соединений, неустойчивых к действию кислорода и влаги воздуха и их характеристика физико-химическими методами требовали от автора расширенного арсенала экспериментальных навыков, которым он, безусловно, хорошо овладел. Для характеристики использовались методы, обычные для органического синтеза: ЯМР, ИК, хромато-масс спектрометрия (ХМС), рентгеноструктурный анализ (РСА). Следует отметить, что далеко не всегда получались монокристаллы новых веществ, подходящие для РСА, и молекулярное строение было успешно установлено по совокупности остальных методов.

Изложенную работу можно условно разделить на три части: активация связей С-галоген в реакциях с ДДП, реакции замещения хлоридов в дихлорпроизводном ДДП, и восстановление при помощи ДДП. В каждой части представлено весьма грамотное обсуждение результатов, причём оно написано хорошим языком и легко воспринимается даже в сложных местах, например, где идёт речь о сложностях в определении строения продуктов присоединения. Не остаётся сомнений в достоверности полученных результатов и в том, что автор хорошо разобрался в происходящих процессах. Хотелось бы, однако,

обратить внимание на некоторые места, где следовало бы аккуратнее отнестись к изложению материала.

1) При описании экспериментов как правило не обозначены стехиометрические отношения реагентов, в то время как в некоторых случаях они могут играть существенную роль. Например, в реакции ДДП с трис(пентафторфенил)фосфином (с. 13–14) можно ожидать активацию пара-атомов фтора в двух других ароматических кольцах при избытке ДДП, но из описания автором неясно, был ли избыток этого реагента в реакции? Следует указывать соотношение взятых реагентов для каждой описываемой реакции. В некоторых случаях неясно, почему использовалась именно определённая стехиометрия, например, в реакции с гексахлорциклопентадиеном (с. 14) выбрано отношение реагентов 1:3. Вероятно, были попытки провести эту реакцию с другой стехиометрией, приводили ли они к тем же продуктам?

2) В схемах реакций хотелось бы видеть выходы продуктов, а также, в некоторых случаях, несколько более подробного описания характеристики. Например, в уже упомянутой реакции с трис(пентафторфенил)фосфином автор подтверждает образование продукта с помощью хромато-масс спектрометрии, но не говорит ничего о деталях спектров: виден ли молекулярный ион или продукты его распада, есть ли пики, соответствующие примесям, и т. д. По-видимому, эту информацию нужно искать в самом тексте диссертации.

3) По-видимому, квантово-химические расчёты не является основной, но весьма существенной частью работы. Тем более странным кажется отсутствие описания расчётов для определения характера распределения электронной плотности в илидных R_2C -аддуктов (с. 17). Здесь не указано сразу, что большинство упомянутых структур изучено расчётными методами (это упоминается только позже в ссылке в таблице длин связей). И вообще, начало этого раздела со слов «Таким образом, ...» подразумевает обобщение уже сказанного, в то время как описание результатов идёт лишь далее по тексту.

4) Непонятно, почему автор обозначает координацию атома азота на 5-валентный фосфор в структурной формуле соединения 22 (схема 22 на с. 21). Такая координация (то есть донорно-акцепторная связь) как минимум неочевидна по стерическим причинам (из-за наличия двух объёмных хиноновых лигандов), а также из результатов оптимизации геометрии, как отмечает сам автор, с расстоянием P–N заметно большим чем сумма ковалентных радиусов (на 0,44 Å). То же касается, в принципе, формулы соединения 21 (схема 21 на с. 21). По-видимому, здесь имеют место невалентные взаимодействия, типа пниктогеновых связей, или «сигма-дырочных взаимодействий», но для отображения их в структурной формуле не стоит пользоваться стрелкой (я бы предложил вариант пунктирной линии).

Выводы работы, в целом, полностью соответствуют содержанию работы; вопрос вызывает только последний (вывод 6): «Нами было продемонстрировано, что при взаимодействии DDP с различными классами соединений, двухкоординированный атом P^{III} в нем сохраняет свою валентность». Считаю, что он является спорным по нескольким причинам. Во-первых, почему автор считает фосфор в исходном ДДП имеющим степень

окисления 3+ (обозначение P^{III})? Во-вторых, что следует считать исходной валентностью атома фосфора, если формула соединения не может быть приведена в виде структуры Льюиса с определёнными ковалентными связями? В-третьих, в продуктах многих представленных реакций как минимум один из двух атомов фосфора является 4 или 6-валентным, в то время как второй является 3-валентным. Я считаю, что этот вывод можно было бы не выделять в отдельный пункт, а упомянуть в отношении тех изученных реакций, к которым он наиболее подходит.

Приведённые замечания не уменьшают положительного впечатления от этой работы. Из неоспоримых достоинств отметим, что материал диссертации своевременно и практически полностью опубликован в 5 статьях в известных международных журналах, а также доведён до научной общественности в серии докладов на конференциях разного уровня.

Подводя итог, можно сказать, что научная новизна, достоверность и высокое качество полученных результатов не вызывают сомнения. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, а ее автор, Вадим Евгеньевич Гальперин, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 — химия элементоорганических соединений.

С. н. с. лаб. Химии полиядерных металл-
органических соединений, к. х. н.
(специальность 02.00.01 – неорганическая
химия), nikolay@niic.nsc.ru

Николай Анатольевич
Пушкарёвский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН),
Проспект Академика Лаврентьева, 3
630090 Новосибирск,
тел. (383) 316-58-31
27.11.2018

Подпись Н. А. Пушкарёвского заверяю.

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д. х. н.



О. А. Герасько