

ОТЗЫВ

официального оппонента Мусиной Эльвиры Ильгизовны на диссертационную работу **Христолюбовой Александры Валерьевны** на тему *“Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам и родственным соединениям. Взаимодействие кетазинов и 2,2'-азобистипридина с галогенидами фосфора”*, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Химия элементоорганических соединений в настоящее время представляет собой динамично-развивающуюся область, как в плане фундаментальных исследований, так и в решении прикладных задач. Разработка методов синтеза новых классов элементоорганических соединений, обладающих двойственной функциональностью, является актуальной задачей, решение которой позволит получить новые интересные соединения, которые не только проявляют необычные химические свойства, но и окажутся перспективными в плане их практического применения. С этой точки зрения, сведения о методах синтеза, электронном строении, реакционной способности и возможности практического применения новых представителей 3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенов, расширяющих этот молодой класс Р,N-гетероциклов, до настоящей работы представленный единичными примерами, составляют **актуальность** этой работы.

Диссертационная работа Христолюбовой А.В. является обширным экспериментальным исследованием, **целью** которого являлась разработка синтетических подходов к 3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенам с различными периферийными заместителями, а также синтез родственных гетерпенталенов с дополнительными гетероатомами в молекуле. **Научная новизна** диссертационной работы состоит в получении новых сведений о синтезе и особенностях строения, а также о свойствах 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенов. Так, взаимодействием кетазинов с PCl_3 были получены и охарактеризованы дигалогенпроизводные диазадифосфапенталенов и выявлены условия, позволяющие получать желаемые продукты с высокими и умеренным выходами. Впервые показано, что природа азина (в, частности, наличие электроноакцепторных или электронодонорных заместителей) влияет на скорость и направление реакции. Впервые обнаружено миграционное внедрение $(\text{Et}_2\text{N})_2\text{P}$ -группы по связи азот-азот при

фосфорилировании дилитий-2,2'-дибромазотолуола диэтилхлорамидофосфитом с образованием соединения с неизвестным ранее гетероциклическим каркасом CCNPNP. Впервые изучены реакции 2,2'-азобиспиридина и его производных с галогенидами фосфора. Показано, что основными продуктами данных реакций являются 1,2,4,3-триазафосфолы. Взаимодействием Р-диэтиламинозамещенного 1,2,4,3-триазафосфола с SiCl_4 впервые получен гетеропентален, содержащий в своем каркасе атомы азота, фосфора и кремния.

Диссертация Христолюбовой А.В. изложена на 159 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (188 источников).

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, обозначены объекты и методы исследования, а также сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В *главе 1*, представляющей собой литературный обзор, собраны и обобщены данные о синтезе и химических свойствах аза-, диаза и триазафосфолов, а также сведения о структуре и реакционной способности первых представителей 3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенов. В заключении к литобзору сформулированы основные тенденции развития химии азафосфолов и родственных соединений и отдельно обоснован выбор объектов исследования данной диссертационной работы – 3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенов.

Обсуждение результатов состоит из трех подглав, где автором обсуждаются полученные экспериментальные данные. Первая подглава посвящена разработке методов синтеза и выявлению структурных особенностей дихлорпроизводных 3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенов и их восстановленных форм. Были подобраны оптимальные условия синтеза, позволяющие выделять желаемые продукты реакции с хорошими и умеренными выходами и показано влияние природы азина на ход реакции и образование побочных продуктов – диазафосфолов. Исследование поведения 1,4-дихлор-3а, 6а – диаза-1,4-дифосфапенталенов в растворах методом ЯМР-спектроскопии свидетельствует о цис- транс-изомерии, и что особенно интересно, миграции в ряде случаев хлорид-аниона с одного атома

фосфора к другому, что свидетельствует о сложном поведении дихлоридов в растворе.

Во второй подглаве автор приводит исследование взаимодействия 2,2'-азобиспиридина и его производных с галогенидами фосфора. Идеей этого синтеза послужило желание автора получить 2,3а,5,6а-тетрааза-1,4-дифосфапенталены. Однако оказалось, что основными продуктами таких реакций являются триазафосфолы. Химические свойства полученных соединений исследованы на примере взаимодействия с кислотами Льюиса.

В ходе третьей части исследования, где в качестве исходного соединения для синтеза диазадифосфапенталена применялся 2,2'-дибромгидразотолуол, автором была обнаружена новая перегруппировка с внедрением амидофосфитной группы по связи N-N, и образование диазадифосфинина в солевой форме.

Экспериментальная часть диссертации включает подробное описание методик синтеза ключевых и всех новых соединений, включая таблицы с кристаллографическими данными и параметрами РСА.

В заключении диссертационной работы сформулированы основные **результаты и выводы**, которые **в полной мере соответствуют** проведенному исследованию и адекватно описывают полученные результаты.

Содержание диссертации полностью отражено в 4 публикациях в международных и российских журналах высокого уровня (Eur. J. Inorg. Chem., 2018; Изв. АН. Сер. хим., 2020, 2021; Вестник ЮУрГУ, 2021), что служит убедительным подтверждением высокого качества работы Хроистолобовой А.В. Материалы диссертации были многократно апробированы и на конференциях международного уровня. Автореферат диссертации полно и адекватно отражает ее основное содержание.

Достоверность результатов не подлежит сомнению: все они получены с использованием современных физических и физико-химических методов исследования.

Принципиальных недостатков, затрагивающих существо диссертации, у оппонента не возникло, однако к работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1) В синтезе разных диазадифосфапенталенов автор варьирует условия реакции (температуру, растворитель, введение сопутствующих агентов – триэтиламин или

пиридин и т.д.). Значит ли это, что для расширения этого класса соединений за счет новых представителей необходимо будет снова подбирать условия для каждого азина или имеются оптимизированные условия, позволяющие получать соединения по общей методике с высокими выходами. В этом случае синтетическая ценность работы была бы значительно выше. Отмеченное автором использование ацетонитрила в качестве лучшего растворителя для проведения реакции требует пояснения, поскольку в большинстве случаев в ходе реакции он заменялся на другой растворитель - эфир или толуол.

2) Большинство синтезированных соединений охарактеризовано методом РСА, что является несомненным достоинством работы, но в диссертации для большинства из них не указано, как был получен монокристалл. Для однотипных соединений интереснее было бы увидеть сравнительный анализ структур, чем описание каждой в отдельности.

3) В растворах дихлор-диазадифосфенталены демонстрируют динамическое поведение. Как растворитель влияет на равновесие? Какое соотношение изомеров в равновесии? Почему только в одном случае хлористый метилен способствует пирамидальной инверсии фосфора и не связано ли это с наличием следовых количеств HCl именно в этом образце? Как автор объясняет, почему в соединении 177 наблюдается 1,1-изомерная форма, тогда как в некондесированном аналоге 176 – не наблюдается. Ответ на многие вопросы могли бы дать квантово-химические расчеты и дополнительные эксперименты.

4) Требуется пояснения фраза на стр. 84 «наилучший результат показал марганец». Стоит оперировать понятиями выход и селективность.

5) Наблюдалось ли образование тетрамеров при восстановлении соединений 213, 217, 218 и 222 аналогично полученным первым представителям?

6) На основании каких данных автор называет соединения **235** и **237** комплексами (стр. 93, 96), а аддукт 232 – координационным полимером (стр. 92).

7) Стр.96 : Как изучался механизм реакции дилитий диазабиспиридина 236 с диэтиламидохлорфосфитом и доказывалось образование интермедиата 236'?

8) Имеются незначительные замечания к оформлению работы: опечатки (табл.2 содержит две строки с расстоянием C9-C10), рисунок на стр. 47 не имеет подписи, некоторые рисунки нечитабельны – рис.на сх.80, значения зарядов на рис. 46.

Приведенные замечания и возникшие у оппонента вопросы не затрагивают основных положений и итогов представленной диссертации, которая в целом производит хорошее впечатление как по актуальности решаемых проблем, так и по уровню применяемых подходов, и **не ставят под сомнение достоверность** полученных экспериментальных данных.

На основании вышеизложенного можно заключить, что представленная диссертационная работа “Синтетические подходы к 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталенам и родственным соединениям. Взаимодействие кетазинов и 2,2'-азобиспиридина с галогенидами фосфора” представляет собой научно-квалификационную работу, которая вносит существенный вклад в развитие современной элементоорганической химии. По уровню проведенных исследований, актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов она полностью соответствует требованиям п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, ее результаты соответствует пунктам 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений» и п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство» паспорта специальности ВАК 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений, а ее автор, Христолюбова Александра Валерьевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник

лаборатории фосфорорганических лигандов

Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова-

обособленного структурного подразделения

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)
доцент, Мусина Эльвира Ильгизовна

420088, Казань, ул.Академика Арбузова, 8,

Тел. +7(843)273-48-93,

e-mail: elli@iopc.ru

21.03.2022

