

ВІДГУК

на дисертаційну роботу САВАТЄСВА ОЛЕКСАНДРА СЕРГІЙОВИЧА
"P,P- та P,N-бідентатні фосфінові ліганди для металокомплексного каталізу",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю
02.00.03 "органічна хімія"

Актуальність роботи. Металокомплексні кatalізатори є важливим та незамінним інструментом в арсеналі хіміка, що дозволяє отримувати складні органічні сполуки, в тому числі й оптично активні. Незважаючи на високу вартість, вони широко використовуються як в лабораторній практиці, так і в промисловості, оскільки дозволяють отримувати цільові продукти селективно та з високими виходами, мінімізувати витрати на їх очистку. Гіbridні ліганди – один із напрямків, що активно розвивається в останні роки в області дизайну лігандів. Сполуки такого типу мають переваги, порівняно із їх гомофункціональними аналогами, оскільки здатні зворотно координувати атом металу, утворюючи активний координаційно-ненасичений комплекс. Серед пардонорів, що комбінують в межах однієї молекули, атоми азоту та фосфору є, напевно, отакими, що використовуються найбільш широко. Зважаючи на зростаючі вимоги до екологічності, ефективності та економічності сучасних технологій, створення нових кatalізаторів має неабияку важливість. Дисертаційна робота присвячена синтезу бідентатних лігандів та їх застосуванню в каталітичних процесах.

Структура роботи. Об'єм дисертації складає 160 сторінки, містить вступ, літературний огляд (36 стор.), розділ обговорення власних результатів досліджень, експериментальну частину, висновки та список літератури (102 найменування), включає 131 схему, 24 рисунки та 13 таблиць.

В літературному огляді автор узагальнив наявні літературні данні щодо P,N-гіbridних лігандів, їх синтез, дослідження будови та каталітичної активності в реакціях крос-сполучення.

Власні результати обговорюються в чотирьох підрозділах. В першому – представлено дослідження взаємодії високоелектрофільного реагенту димера Альдера із піролілфосфінами. В другому – синтез та дослідження механізму реакції депротонування N-фосфорильованих формамідинієвих солей. В третьому – синтез фосфіно-фороценових лігандів та дослідження каталітичної активності їх комплексів з переходними металами в реакціях Соногашири, Судзуки та полімеризації олефінів. Четвертий підрозділ присвячено синтезу та дослідженню хімічних властивостей λ^5 -фосфінів.

В експериментальній частині детально описано методи синтезу сполук, представлених в роботі, їх фізико-хімічні дані та спектральні характеристики.

Наукова новизна. Дисертантом було проведено грунтовне дослідження реакції формілювання дифенілпіролілфосфінів, використовуючи традиційний реагент Вільсмеєра-Хаака та високоелектрофільний димер Альдера з метою синтезу віцинальних альдегідофосфінів. Хоча реагент Вільсмеєра-Хаака реагує з піролілфосфінами з утворенням відповідних альдегідів, однак відбувається окислення фосфінової групи до фосфіноксиду. Її відновлення до фосфіну в присутності альдегідної групи є досить складною проблемою. Використання фосфінотіоксидів та фосфіноселенидів як захисних груп при формілюванні реагентом Вільсмеєра-Хаака також приводить до фосфіноксидів. Як альтернативний формілюючий реагент був використаний маловживаний високоелектрофільний димер Альдера, який реагує селективніше, і для фосфіноселенідів піролу, в м'яких умовах вдалося спрямувати реакцію на кільце піролу та отримати відповідні альдегіди.

Вивчено реакцію депротонування N-фосфорильованих формамідинієвих солей та доведено, що механізм включає утворення проміжного карбену, що було зареєстровано в спектрі ЯМР ^{31}P . По суті, запропоновано новий зручний метод синтезу C-фосфорильованих формамідинів та переконливо доведено механізм цієї реакції. Слід зазначити, що в літературі з'явилися роботи, в яких підтверджено механізм цієї реакції, отримані карбени та показана їх застосування в каталітичних процесах.

Окремим цікавим перетворенням є синтез так званих фосфамів – фосфорилюваних формамідинів. Запропонований метод є неочікуваним, тому був детально досліджений та вивчений його механізм. Сполуки такого типу є важкодоступними, однак перспективними як ліганди, так вихідні сполуки.

В літературі відомо багато фосфінофераценових лігандів, які застосовуються в різноманітних каталітических процесах. Дисертантом синтезовані нові представники цього класу сполук, що містять біля атома фосфору об'ємні гетероциклічні замісники. Синтезовані комплекси з паладієм, платиною, будова яких вивчена методом рентгеноструктурного аналізу.

Окремим підрозділом представлені результати по синтезу фосфінів. Раніше в Інституті органічної хімії було показано, що λ^5 -фосфіні зручно отримувати реакцією електроциклізації спряжених фосфагексатриснів. Була отримана низка сполук, в яких біля атома фосфору містилися алкільні, арильні або амінні групи. Перетворити ці сполуки в λ^3 -фосфіни – ліганди для каталітических процесів не вдавалося. Використовуючи напрацьований досвід дисертант синтезував низку фосфінів з метоксильними, метилтиольними, амінними замісниками. Ретельно підбираючи умови, вдалося знайти відновники, які з високими виходами відновлюють λ^5 -фосфіні в λ^3 -фосфіні. До сьогодні, сам λ^3 -фосфінін (фосфабензол) синтезують методом запропонованим Ашем п'ятдесят років тому назад. Безперечно, це є суттєвим досягненням дисертаційної роботи.

Частина синтезованих комплексів була випробувана в реакціях крос-сполучення та показала високу каталітичну активність.

Достовірність результатів роботи не викликає сумніву. Автор впевнено користується методами ядерного магнітного резонансу, які включають дослідження на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P та ^{19}F , а також двовимірні техніки, елементний аналіз та рентгеноструктурний аналіз для встановлення або підтвердження будови синтезованих речовин; високоефективну рідинну хроматографію та мас-спектроскопію для аналізу складу реакційної суміші.

Практичне значення роботи. Запропонований метод синтезу піроловмісних альдегідофосфінів відкриває модульний підхід до синтезу P,N-

гібридних лігандів, використовуючи альдегідну функцію. Звичайно, даний метод може бути використано і для синтезу альдегідів на основі інших гетероциклів.

Вивчаючи реакцію амінофосфінів із димером Альдера, було розроблено альтернативний метод синтезу фосфаму.

Запропоновано новий метод синтезу С-фосфорильзованих формамідинів, які можуть мати практичне застосування як гібридні ліганди в металокомплексному каталізі.

Автором було розроблено зручний та ефективний метод синтезу фосфабензолу із доступних реагентів та з високим виходом. Практичне значення цього методу полягає в тому, що його можна адаптувати для синтезу функціоналізованих λ^3 -фосфінінів, а це, безперечно, в найближчому майбутньому дасть новий поштовх для розвитку хімії λ^3 -фосфінінів.

Отримані нові оригінальні ефективні катализатори для реакцій крос-сполучення.

Дисертація в цілому позбавлена суттєвих недоліків та хиб, але є питання, які потребують певних відповідей, зокрема:

- На мій погляд, запропонована стратегія синтезу віцинальних фосфіноальдегідів не є оптимальною. Більш очевидним є підхід, в якому піроліалальдегіди, які є доступними сполуками, перетворюються в ацеталі і надалі ці сполуки можливо фосфорилювати галогенідами фосфору. В такому випадку вдалося би мати більше можливостей для варіювання замісників біля атома фосфору.

- Метод синтезу фосфабензолу з відповідних λ^5 -фосфінів є оригінальним, не описаним в літературі, однак дисертант не показав чи цей метод можливо застосувати до заміщених в кільце λ^5 -фосфінів, які є потенціальними бідентатними лігандами.

- В дисертації подекуди зустрічаються незначні помилки редакційного характеру. Наприклад, в номерах сполук або схемах та інколи не досить вдалі вирази.

Представлена робота виконана на високому науковому та експериментальному рівні. За результатами роботи автором опубліковано 5 робіт в міжнародних журналах та отримано один патент України.

Робота повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор САВАТСЄВ ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.03 "органічна хімія".

Офіційний опонент, директор науково-навчального хіміко-біологічного центру – головний науковий співробітник Київського національного університету імені Тараса Шевченка д. х. н., професор

Толмачов

Толмачов А. О.

Особистий підпис
Сп. імен. Рок



A. O. засвідчує.

Т. В.