

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Слитикова Павла Владимировича на тему: “НАФТОФОСФАЦИКЛОФАНЫ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА”, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Макроциклические соединения, благодаря специфическому атомно-электронному и пространственному строению, обладают широким спектром уникальных свойств. Среди этого многообразия свойств, возможность их использования в качестве реагентов, способных к селективному распознаванию и связыванию различных органических соединений, катионов и анионов, а также лигандов для металлокомплексного катализа несомненно, является интересной. В тоже время поиск новых комбинаций из известных структурных фрагментов представляет важную задачу, так как, изменяя отдельные участки молекулы, можно тонко управлять ее рецепторными свойствами. Это в свою очередь позволяет получать композиты, обладающие уникальными свойствами. Несмотря на огромное количество работ, посвященное синтезу краун-эфиров и других макрогетероциклов, химии фосфорсодержащих макрогетероциклов уделено значительно меньшее внимание. Тем не менее, фосфорорганическая химия настолько богата и разнообразна, что, безусловно, должна внести значительный вклад в разработку новых типов материалов на основе макроциклических соединений. В связи с этим, работа Слитикова Павла Владимировича, посвященная разработке синтетических подходов к получению новых производных нафтофосфациклофанов, исследованию их строения и физико-химических свойств, является, безусловно, актуальной.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими моментами: разработаны подходы к синтезу нафтофосфациклофанов – нового класса макроциклических систем, содержащих в своем составе амидофосфитные, фосфатные и тионфосфатные фрагменты. Проведено сравнение трех различных подходов (молекулярная сборка, прямой синтез и дисмутации бисамидофосфитов), выбраны оптимальные условия и получена большая серия «однородных» и «неоднородных» производных нафтофосфациклофанов. Особое внимание уделено реакции диспропорционирования (дисмутации) ариламидофосфитов и на основании выявленных закономерностей также получены новые представители класса нафтофосфациклофанов, выявлена определяющая роль природы растворителя в этой реакции. Выявлены основные закономерности фосфорилирования 2,2'-

дигидрокси-1,1'-динафтилметана и изучены возможности создания макрофосфациклов на его основе, установлена низкая устойчивость получаемых систем в органических растворителях. Впервые с использованием реакции Манниха синтезированы неизвестные ранее моно- и бисаминометилированные производные дигидроксиафталинов и получены их первые фосфорсодержащие представители. Выявлены основные закономерности реакционной способности аминометилированных производных в зависимости от их строения. Показано, что наличие внутримолекулярных водородных связей в молекулах, которым можно управлять варьируя температуру позволяет осуществлять селективное фосфорилирование. Впервые разработаны подходы к макрогетероциклам, содержащим три или четыре остатка ароматического диола и фосфорсодержащих кислот – новому типу краун-эфиров. Впервые фосфорилированием аминометилированных гидроксиафталинов триамидофосфитом синтезирована система, имеющая в своей структуре P–C-связь и свободную OH-группу и показана возможность формирования в такой системе меж- и внутримолекулярных водородных связей. Изучены реакции окисления и замещения по фосфорному центру синтезированных макрофосфоциклических, установлены закономерности комплексообразования с рядом переходных металлов. Синтезированы неизвестные ранее металлокомплексы, в том числе и металлофановые системы, на основе полученных нафтофосфациклофанов и родственных им фосфорсодержащих систем.

Работа имеет безусловную практическую значимость. Разработанные подходы к получению новых фосфорсодержащих макроциклов могут быть положены в основу создания новых супрамолекулярных материалов, биосенсоров, молекулярных переключателей, лигандов для каталитических реакций и биохимических исследований.

Отличительной чертой работы является постановка и решение нестандартных задач и использование для этого широкого набора современных физико-химических методов. Для доказательства строения, состава и чистоты полученных соединений использованы современные методы исследования: ЭСП, ^1H , ^{31}P -ЯМР, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, а также в некоторых случаях для объяснения результатов и строения полученных соединений привлечены квантово-химические расчеты. В связи с этим, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, 5 глав, включающих литературный обзор с обсуждением результатов, описание использованных методов, заключения, списка сокращений, выводов, списка литературы и приложений. Четыре главы диссертации посвящены обсуждению результатов, каждая их

них начинается с литературного обзора по обсуждаемой теме. Соответственно обсуждение результатов происходит в сравнении с уже описанными ранее данными. В целом автором систематически проанализирован большой массив литературных данных (262 ссылки, по 2016 год включительно). В выводах четко сформулированы полученные Слитиковым П.В. результаты.

Обсуждение результатов включает четыре основных направлений научных исследований, включающих синтез незамещенных нафтофосфациклофановых систем, нафтофосфациклофанов на основе замещенных гидроксинафталинов, систем, содержащих три и более фосфорных центров (краунофаны) и в отдельную главу вынесены химические свойства полученных нафтофосфациклофановых систем.

Безусловным украшением работы являются данные рентгеноструктурного анализа, выполненного для целого ряда монокристаллов полученных соединений и квантово-химические расчеты строения нафтофосфациклофановых систем. Анализ полученных данных позволил выделить различные структурные типы соединений и в целом ряде случаев определить преимущество образования того или иного изомера. Во многих случаях для получения кристаллического устойчивого вещества автору понадобилась дополнительная стадия – сульфуризация молекулы, которая и позволила в дальнейшем вырастить монокристаллы.

Диссертанту удалось получить большой объем важных и интересных результатов и полностью достичь целей, поставленных в работе.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы, пожелания и неточности, встречающиеся в работе:

- В работе получен новый, очень перспективный с точки зрения дальнейшего применения, класс соединений, для получения которого в ряде случаев использованы разные подходы. В качестве замечания стоит отметить отсутствие в обсуждении результатов выходов целевых продуктов. Более того, было бы полезно сделать обобщенные таблицы по выходам, чтобы сразу было понятно какой их методов лучше применить в дальнейшем для получения того или иного вещества.

- На стр. 30 автор утверждает, что для фосфорилирования продуктов, содержащих гетероциклические фрагменты применение хлорсодержащих растворителей оказалось не целесообразным? С чем это связано? Тем более, что во многих случаях дихлорметан оказался оптимальным растворителем.

- При изучении поведения соединений в растворах методом электронной спектроскопии поглощения было бы полезно изучить концентрационные зависимости соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера. Так как ЯМР исследование в растворе проводится при значительно более высоких концентрациях, то знание концентрационных зависимостей позволило бы более корректно соотносить результаты, полученные разными методами исследования.

- Автор в работе достаточно много внимания уделяет конформационному анализу структуры полученных соединений, сравнивая данные расчетов, ЯМР и ЭСП. В ряде случаев, например, для изомеров 11 ЯМР спектры регистрируют только в $CDCl_3$, а ЭСП в двух растворителях – хлороформе и диоксане. При этом наблюдается значительная разница в спектрах в зависимости от растворителя. Поэтому интересно было бы зарегистрировать ЯМР-спектры в диоксане и изучить, не связано ли это с различием в строении соединений в зависимости от природы растворителя.

- Достаточно неожиданным является утверждение, что уширение полос в ИК-спектрах свидетельствует о сближении ароматических систем.

- В ряде случаев по наличию одного пятна на ТСХ автор судит о присутствии в растворе только одного изомера. Но это не всегда корректно, так как может быть не всегда правильно подобрана система элюента.

- Полученные автором комплексы молибдена оказались неустойчивыми при хранении на свету. С чем это может быть связано? Изучалась ли фотоактивность полученного нового класса соединений?

- Автором в работе получен ряд металлокомплексов, однако комплексообразование всегда протекало по «внешней части» макроцикла. Проводились ли попытки введения субстратов внутрь макроцикла? Проводились ли попытки выращивания монокристаллов полученных координационных соединений?

- В диссертации встречаются опечатки, неточности и неудачные выражения, например, «продукт декструктировал», УФ-спектры, «хлороформенные растворы», но их количество незначительно. Было бы полезно пронумеровать схемы реакций. В списке литературы нет единообразия по написанию авторов работ и приведению выходных данных.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе, которая является законченным исследованием и отличается научной новизной. Автореферат в полной степени соответствует содержанию работы. Результаты представлены в 26 статьях, опубликованных в высокорейтинговых

рецензируемых российских и иностранных журналах, включенных в перечень ВАК и на ряде профильных российских и международных конференций.

Оценивая диссертационную работу Слитикова Павла Владимировича в целом, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне в одной из важных областей элементоорганической химии – поиск подходов к получению новых высокотехнологичных материалов на основе фосфорорганических соединений.

Диссертация Слитикова Павла Владимировича является завершенным научным исследованием, представляет несомненный фундаментальный и практический интерес. Название, содержание и результаты диссертационной работы соответствуют паспорту специальности «02.00.08 – Химия элементоорганических соединений» в разделе «Изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений».

По поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа «Нафтофосфациклофаны. Синтез, структура, свойства» отвечает всем требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в соответствии с 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, а ее автор, Слитиков Павел Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Главный научный сотрудник лаборатории
координационной химии щелочных и
редких металлов Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор

Горбунова Юлия Германовна

119991, Москва, Ленинский проспект 31,

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Тел. +74959554874

