

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора

Федерального государственного

бюджетного учреждения науки

Институт физиологически

активных веществ Российской академии

наук



 к.б.н. С.Г. Ключков

«27» февраля 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации о диссертационной работе

Слитикова Павла Владимировича

« Нафтофосфациклофаны. Синтез, структура, свойства»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

На протяжении последних лет химия макроциклических соединений является актуальной и востребованной областью синтетической химии. Особое место среди полостных молекул занимают циклофаны - мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические или гетероциклические циклы, соединённые алифатическими спейсерами. Свойства циклофанов обусловлены, главным образом, напряженностью молекул и сильным взаимодействием входящих в структуру циклофана π -электронных фрагментов. Циклофаны представляют несомненный интерес для изучения возможностей селективного связывания как ионов, так и малых молекул, органических лигандов для металлокомплексных катализаторов и объектов стереоселективного и хирального синтеза. Представленная работа посвящена синтезу, изучению пространственного строения и свойств ряда новых «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов, структуры

которых построены на основе различных дигидроксинафталинов (симметричных и несимметричных) и полных амидов фосфористой кислоты с различными заместителями у атома фосфора, что и определяет ее актуальность.

Диссертация изложена на 394 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц и 48 рисунков. Список цитируемой литературы включает 262 источника. Работа состоит из введения, четырех глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений.

Во введении отмечены актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, цели и задачи работы, а также оценены научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Подчеркнута степень достоверности полученных результатов и места их апробации.

Обсуждение результатов состоит из четырех глав, каждая из которых, предваряется литературным обзором по рассматриваемой части обсуждения. Первая глава обсуждения результатов посвящена синтезу нафтофосфациклофановых систем, в ней представлены литературные данные по синтезу фосфациклических систем типа циклофанов, включающих в свой состав как одинаковые, так и различные ароматические фрагменты, связанные отличающимися по своей природе фосфорными линкерами.

В последующих разделах первой главы подробно рассмотрены результаты исследований диссертанта по основным методам синтеза «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов на основе дигидроксинафталинов и производных кислот трехвалентного фосфора.

Особое внимание, помимо метода молекулярной сборки и прямого синтеза, уделено такому необычному способу получения циклофосфитов, как дисмутация диамидоарилфосфитов. В разделе уделено внимание не только синтетическим, но и структурным аспектам полученных систем, рассмотренных с точки зрения, как физико-химических методов, так и методов молекулярного моделирования.

Вторая глава обсуждения результатов посвящена исследованию нафтофосфациклофанов на основе замещенных гидроксинафталинов и родственными им диолов. В литературном разделе этой главы рассмотрено фосфорилирование производных динафтилметана с целью создания гетероциклических фосфорсодержащих соединений, а также на примере аминометилирования по Манниху рассмотрены возможности модификации гидроксилсодержащих нафталиновых производных.

Последующие разделы содержат результаты исследования нафтофосфациклофанов на основе замещенных нафталиновых производных и родственных им диолов, полученные соискателем.

В третьей главе обсуждения результатов приведены результаты исследования фосфорсодержащих макроциклов (краунофанов), содержащих от 3 до 6 атомов фосфора в макроциклической системе. В ней приведены как литературные данные, так и разработанные подходы к синтезу соединений этого класса, описаны свойства и рассмотрены некоторые структурные особенности строения макроциклов, содержащих по 3 и 4 остатка производных кислот фосфора и 2,7-дигидроксинафталина.

Глава 4 посвящена изучению химических свойств нафтофосфациклофанов, в литературном разделе этой главы рассмотрены основные подходы к модификации фосфорного центра в фосфациклофанах, а также наиболее характерные процессы комплексообразования как по фосфорному центру, так и по ароматической части молекул.

В качестве результатов исследования описаны как окислительные процессы, в результате которых происходит повышение степени окисления атома фосфора (сульфуризация, окисление), так и комплексообразование по атому фосфора с образованием координационных связей. Помимо этого рассмотрены процессы алкоголиза, фенолиза и гидролиза фосфорного центра, а также аминометилирование нафтофосфациклофанов по Манниху.

В экспериментальной части (глава 5) представлены экспериментальные методики, описание как спектров ЯМР (на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P), ИК-спектров и

масс-спектров, так и физико-химические характеристики (в том числе результаты рентгенографических исследований) всех полученных соединений.

Таким образом, в диссертационной работе П.В. Слитикова разработано новое направление в синтезе фосфомакроциклов; реализованы подходы к синтезу нафтофосфацicloфанов – нового класса полостных систем, содержащего в своем составе амидофосфитные, -фосфатные и -тионфосфатные фрагменты. Применяя три принципиальных подхода (молекулярная сборка, прямой синтез и дисмутации бисамидофосфитов), синтезированы представители семейств «однородных» и «неоднородных» нафтофосфацicloфанов и на основании совокупности различных физико-химических методов (ЯМР, ИК, УФ, MALDI-TOF и др.), а также методов компьютерного моделирования, установлены особенности их строения.

Следует отметить, что все представленные в работе результаты, как правило, получены непосредственно диссертантом, в некоторых случаях - с его участием. Изложенные в работе методы сопровождаются наглядными схемами реакций.

Данные, представленные в главах 2, 3, 4 и 5 диссертационной работы, отражают степень достоверности результатов проведенных экспериментов.

Научную новизну диссертационного исследования П.В. Слитикова подтверждают следующие положения:

- 1 Разработано новое направление в синтезе фосфомакроциклов; реализованы подходы к синтезу нафтофосфацicloфанов - нового класса полостных систем, содержащего в своем составе амидофосфитные, -фосфатные и -тионфосфатные фрагменты. Применяя три принципиальных подхода (молекулярная сборка, прямой синтез и дисмутации бисамидофосфитов), синтезированы представители семейств «однородных» и «неоднородных» нафтофосфа-цicloфанов. Используя различные физико-химические методы (ЯМР, ИК, УФ, MALDI-TOF и др.), а также методы компьютерного моделирования, установлены особенности их строения.

2 Показано, что в процессе фосфоциклизации несимметричных 1,6- и 1,3-дигидроксинафталинов методами молекулярной сборки и прямого синтеза образуется только один структурный изомер с последовательным соединением гидроксогрупп в цикле.

3 Впервые подробно рассмотрена дисмутация диамидоэфиров фосфористой кислоты; выявлены общие закономерности процесса: зависимость от структурных и электронных параметров заместителей у атома фосфора, полярности и поляризующей способности растворителей, а также концентрации. Предложена схема механизма процесса.

4 Впервые в качестве структурного блока для синтеза макрогетероциклов использован 2,2'-дигидрокси-1,1'-динафтилметан; выявлена нестабильность синтезированных систем в растворах органических растворителей, в отличие от большой устойчивости 1,3,2-диоксафосфацинов на его основе. Образование последних, также, протекает при использовании фосфорилирующих реагентов различной природы.

5 Впервые получены ациклические фосфорсодержащие производные жирноароматического диола – [4-(гидроксиметил)фенил]метанола. Показано, что попытка создания «однородной» или «неоднородной» циклической конструкции приводит к образованию веществ олигомерной природы.

6 Впервые осуществлено моноаминометилирование по Манниху гидроксинафталиновых систем; выявлены основные закономерности свойств аминметилированных производных в зависимости от природы аминного заместителя и положения гидроксильных групп в исходной молекуле.

7 Впервые осуществлено фосфорилирование аминметилированных производных дигидроксинафталинов полными амидами фосфористой кислоты; наличие внутримолекулярных водородных связей в молекулах позволяет осуществить селективное фосфорилирование и регулировать данный процесс температурным фактором реакции.

8 Осуществлен первый синтез нафтофосфокраунофанов, содержащих в качестве структурного элемента аминотетильные линкеры, нафталиновые

фрагменты и остатки амидов фосфорсодержащих кислот; показана их высокая конформационная лабильность.

9 Впервые фосфорилированием аминотетраметиллированных гидроксинафталинов триамидофосфитом синтезирована система, имеющая в своей структуре P–C-связь и свободную OH-группу; показана возможность формирования меж- и внутримолекулярных водородных связей в кристалле и растворе соответственно.

10 Предложены три новые стратегии синтеза нафтофосфакраунофанов, содержащих в молекуле по три и четыре остатка 2,7-дигидроксиафталина и фосфорсодержащих кислот, изучены физико-химические свойства полученных нафтофосфакраунофанов.

11 При окислении «однородных» и «неоднородных» нафтофосфациклофанов происходит сохранение циклической структуры с образованием оксо- и тион-производных; выявлены основные закономерности строения, влияющие на физико-химические характеристики синтезированных производных амидофосфорных кислот.

12 Исследована комплексообразующая способность нафтофосфациклофанов, содержащих P(III), с карбонильными комплексами переходных металлов $Rh(acac)(CO)_2$ и $Mo(CO)_6$; установлено, что координация происходит с образованием биядерных комплексов.

13 Впервые синтезированы металлофаны на основе бисфосфорилированных производных дигидроксиафталинов и комплексов $Pt(CH_3CN)_2Cl_2$ и $Pt(cod)Cl_2$.

14 Рассмотрены возможные реакции по P–N-связи для «однородных» и «неоднородных» систем, а также реакции по ароматическому фрагменту макроциклов; показана высокая устойчивость нафтофосфациклофанов в рассмотренных процессах.

Выбранная диссертантом тема полностью соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и представляет интерес

для специалистов не только в области химии элементоорганических соединений, а также смежных научных направлений.

С полученными в ходе диссертационного исследования данными целесообразно ознакомить следующие организации: Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт общей и неорганической химии им. А.С. Курнакова и другие научные учреждения.

Автореферат представляет основные этапы и результаты работы, включает необходимые структурные элементы и полностью отражает содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 45 научных работ, из них 2 обзора и 24 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 19 тезисов докладов, общим объемом 23,5 п.л.

Диссертационная работа носит законченный характер. Она написана грамотным литературным языком, стиль изложения доказательный. Выводы конкретны, правильно сформулированы и хорошо аргументированы, имеют теоретическое обоснование и полностью отражают полученные экспериментальные результаты.

Как замечание можно отметить, что в работе не нашло свое отражение практическое применение полученных соединений, однако оно носит рекомендательный характер и может быть учтено соискателем в дальнейших исследованиях и публикациях по теме исследования.

Таким образом, диссертация Слитикова П.В., представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение новой практически важной задачи по разработке нового направления в синтезе фосфомакроциклических систем, имеющего существенное значение для развития элементоорганической химии и смежных областей науки.

Диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и теоретической значимости полностью отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к докторским диссертациям (пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Слитиков Павел Владимирович, заслуживает присуждения ему степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Материалы диссертационной работы П.В. Слитикова были заслушаны, обсуждены и одобрены на заседании Ученого совета ИФАВ РАН 26 января 2017 г, протокол №1.

Отзыв составил Баулин Владимир Евгеньевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник, руководитель группы химии комплексобразователей ИФАВ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1, тел. 8-495-724-53-60, e-mail: mager1988@gmail.com).

Дата 26 февраля 2017 г.



Подпись г.н.с. ИФАВ РАН д.х.н. Баулина В.Е. заверяю,

Ученый секретарь ИФАВ РАН, к.х.н.



/Великохатько Т.Н. /