

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу
В.М. Аніщенка «Інверсійний трансфазний каталіз реакцій
фосфорилхлоридів з фенолами та структура каталізаторів», що
представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних
наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

1. Формальні дані про структуру роботи.

Дисертаційна робота В.М. Аніщенка представлена на 143 сторінках машинописного тексту. Робота включає 62 рисунків, 20 таблиць и список літератури, що складає 162 найменувань.

Структура дисертації: вступ, літературний огляд, експериментальна частина, що включає опис методик постановки експерименту та підготовки об'єктів дослідження; третя частина присвячена вивченню кінетики процесу інверсійного трансфазного каталізу реакції хлордифенілфосфату з 4-нітрофенолятом натрію в двофазній системі вода/дихлорметан в присутності піридин N-оксидів як каталізаторів та дослідженню взаємозв'язку структури органічних фосфатів з їх спектральними характеристиками. Закінчується дисертація висновками та списком цитованої літератури.

2. Актуальність теми дисертації.

Як добре відомо, піридин N-оксиди здатні ефективно каталізувати процеси ацилювання. Це традиційно пояснюють утворенням N-ацилонієвих солей, які відграють функцію високореакційних іонних інтермедіатів. Такі солі здатні вступати з різними нуклеофілами в реакцію ацильного обміну. Одним з можливих шляхів застосування цієї особливості піридин N-оксидів є їх використання як каталізаторів фосфорилування методом інверсійного трансфазного каталізу (ІТК) в двофазному середовищі вода/органічний розчинник. При цьому, кількісні дані, які необхідні для аналізу кінетики каталітичного процесу в літературі майже відсутні. Розвиток методу ІТК є перспективним насамперед завдяки можливості переведення органічних реакцій в водну фазу, що бажано з екологічної точки зору.

3. Достовірність експериментальних даних і обґрунтованість висновків.

Вимірювання проведено апробованими та визнаними у світовій науці сучасними спектроскопічними методами. Речовини та розчинники, які було використано під час виконання роботи, відповідали встановленим вимогам. Для обчислення отриманих

даних використовували надійний математичний апарат. Обговорення результатів проведено на високому професійному рівні. Ключові положення дисертації відображають суть проведених досліджень. Зроблені висновки не викликають сумнівів.

4. Наукова та практична значущість роботи

Наукове значення роботи В.М. Аніщенка полягає в тому, що вперше проведено систематичне дослідження реакції фосфорилування фенолів в двофазній системі вода/дихлорметан з додаванням піридин N-оксидів як каталізаторів. Перебіг реакції саме за схемою ІТК було підтверджено завдяки синтезу піридинієвих солей, що в двофазній системі відіграють функцію іонних інтермедіатів. Все це дозволило запропонувати схему процесу та отримати систематичні кінетичні характеристики процесу фосфорилування.

У практичному плані в дисертаційній роботі отримано великий масив даних стосовно впливу різних факторів на швидкість процесу фосфорилування в двофазній системі та вихід кінцевого продукту. Це дозволило проводити синтез органічних фосфатів, що мають широкий спектр використання, методом ІТК в м'яких умовах та з високим виходом. Також, базуючись на зібраному масиві спектральних даних синтезованих арилдифенілфосфатів, запропоновано декілька кореляційних рівнянь, що можуть бути використані при аналізі ЯМР спектрів невідомих фосфатів.

5. Критичний аналіз змісту дисертації

Першу половину огляду літератури присвячено сучасному стану методу ІТК, розглянуто різні типи органічних речовин, що виявилися здатними каталізувати перебіг багатьох важливих хімічних процесів в двофазних системах за схемою ІТК. У другій частині огляду детально описані традиційні та нові методи отримання органічних фосфатів, вказано на їх основні недоліки і продемонстровано необхідність пошуку нових більш прийнятних способів синтезу фосфатів.

В експериментальній частині автором викладено методики кінетичних вимірювань, квантово-хімічних розрахунків та багато уваги присвячено методикам синтезу арилдифенілфосфатів, піридинієвих солей та очистці реактантів і розчинників.

Третій розділ присвячено вивченню перебігу процесу ІТК реакції між хлордифенілфосфатом та 4-нітрофенолятом натрію в двофазній системі вода/дихлорметан. При цьому, автором запропоновано схему процесу і отримано константи швидкості та активаційні параметри реакції утворення іонного інтермедіату в

дихлорметані. Встановлено вплив структури піридин N-оксиду на швидкість процесу та вихід кінцевого продукту.

Успішно проведено квантово-хімічне моделювання реакції між хлордифенілфосфатом та піридин N-оксидами. Базуючись на розрахованих величинах вільної енергії активації Гібсу, зроблено висновки про залежність реакційної здатності хлордифенілфосфату від його конформації та отримано дуже добрі кореляції між теоретичними та експериментальними величинами. Також в цьому підрозділі розглядається вплив вибору методу квантово-хімічного розрахунку на точність отриманих результатів. Базуючись на середньоквадратичному відхиленні розрахованих частот нормальних коливань від експериментально вимірених величин, визначено оптимальне поєднання функціонал/базисний набір.

Останній підрозділ третього розділу присвячено вивченню впливу конформації органічних фосфатів на їх спектральні характеристики. З цією метою автором було проаналізовано ІЧ та ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР спектри попередньо синтезованих методом ІТК арилдифенілфосфатів з урахуванням результатів квантово-хімічних розрахунків. Таким чином було ґрунтовно продемонстровано, що при аналізі спектрів необхідно враховувати наявність всіх можливих конформерів. Автором отримано кореляції, що можуть бути використані при аналізі ЯМР спектрів подібних органічних фосфатів.

Після розгляду дисертаційної роботи можна зробити наступні зауваження:

1. З роботи не ясно чому як каталізатори були використані піридин N-оксиди, а не більш високо основні відповідні піридини.
2. В низці використаних піридин N-оксидів вочевидь відсутній незаміщений піридин N-оксид, який логічно вписується між 4-хлорпіридин N-оксидом та 4-метилпіридин N-оксидом за величиною константи основності.
3. Окремі ІЧ спектри арилдифенілфосфатів зареєстровані для занадто концентрованих зразків, що заважає коректному визначенню хвильових чисел окремих смуг поглинання.
4. З тексту роботи не ясно які коефіцієнти розподілу піридин N-оксидів було використано при проведенні обробки кінетичних даних реакцій фосфорилування 4-нітрофеноляту натрію в двофазній системі вода/дихлорметан.
5. В роботі наголошується на необхідності врахування наявності всіх можливих конформерів

арилдифенілфосфатів для коректного аналізу ЯМР спектрів, але не продемонстровано вплив цього фактору на коефіцієнт кореляції між теоретичними величинами ізотропних ядерних екранувань та експериментальними хімічними зсувами.

6. Автору слід було більше уваги приділити практичній значущості отриманих результатів виповненої роботи.
7. У роботі є помилки та похибки стилю.

Зроблені зауваження не зачіпають сутності самої роботи і основних висновків.

Таким чином, дисертація В.М. Аніщенка є актуальною і закінченою науково-дослідною роботою, результати і висновки якої мають як теоретичне, так і практичне значення.

Зміст дисертації викладено в 5 роботах за участю автора. Автореферат повністю відображає зміст дисертації. Таким чином, розглянута дисертаційна робота без сумніву відповідає вимогам, що пред'являються до кандидатських дисертацій за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія, а її автор Аніщенко Віктор Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук.

Доктор хімічних наук
Професор

В.В.Манк

