

ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Аніщенка Віктора Миколайовича “Інверсійний трансфазний каталіз
реакції фосфорилхлоридів з фенолами та структура реагентів”,
подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Назва дисертаційної роботи – відповідає сутності виконаного дослідження, є інформативною і лаконічно сформульованою в межах вимог за кількістю слів.

Актуальність теми дисертаційної роботи

Трансфазний каталіз являється відносно новим перспективним методом органічної синтетичної хімії. Він принципово вирізняється способом проведення хімічного процесу, а саме – розподіленням реагентів між фазами з використанням каталізаторів міжфазного переносу, які забезпечують контакт між реагентами в одній з фаз, або на поверхні розділу фаз. Це дозволяє уникнути перебігу багатьох небажаних побічних реакцій, отримати потужні важелі управління швидкістю, селективністю й ефективністю процесів. В той же час, механізми і кінетичні моделі таких процесів суттєво ускладнюються, бо мають враховувати рівноваги розподілу реагентів, продуктів, каталізатора і їх різних форм між фазами. Їх концентрації змінюються по ходу процесу, що обтяжує аналіз і опис кінетики в рамках квазістаціонарних наближень. Саме з цієї причини, системних досліджень за цією проблематикою трансфазного каталізу є обмаль. Крім того, переважна більшість описаних процесів у двофазних системах рідина/рідина вивчені для реакцій, що перебігають в органічній фазі за екстракційним механізмом. Значно менше досліджено інтерфазний механізм і майже не досліджено так званий інверсійний трансфазний каталіз, тобто в системах рідина/рідина з перебігом цільової реакції у водній фазі. Так, пошуковий сервер “Google Academia” щодо кількості англійських наукових публікацій з трансфазного каталізу без врахування цитувань видає наступні результати. Загальна кількість за ключовим словосполученням - phase transfer catalysis – 1.610.000, на точну відповідність “phase transfer catalysis” – 27900. За inverse phase transfer catalysis – 630.000 та “inverse phase transfer catalysis” - 245, відповідно.

З огляду на сказане, дисертаційна робота Аніщенка Віктора Миколайовича є актуальним науковим дослідженням, з чіткими ознаками практичної значущості в плані розробки нових підходів до синтезу органічних фосфатів. Останні мають широкий спектр застосувань: від синтезу лікарських сполук до пластифікаторів та антипіренів. Однак, промислові методи їх одержання є енерговитратними і не вписуються в поле «зеленої» хімії, бо потребують використання токсичних розчинників. Одним із можливих шляхів вирішень цих задач є використання методу інверсійного трансфазного каталізу. Він дозволяє проводити цільову реакцію у водній

фазі, використовувати просте обладнання, проводити процес за кімнатної температури та легко відокремлювати кінцевий продукт. У роботі Аніщенко В.М. продемонстровано ефективність використання похідних піридин N-оксиду як каталізаторів інверсійних трансфазних реакцій фосфорилування фенолят іонів в двофазній системі вода-органічний розчинник. Ефективність такого підходу обумовлена утворенням в органічній фазі високореакційноздатних проміжних піридинієвих солей, що транспортують фосфорильну групу у водну фазу, у якій відбувається реакція фосфорилування. Інверсійний трансфазний катализ, без сумніву, має тут очевидну перспективу для отримання різноманітних органічних фосфатів.

Дисертаційна робота пов'язана з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України за темами: "Інверсійний трансфазний катализ нуклеофільних реакцій галоїдангідридів органічних кислот" (№ державної реєстрації 0109U008218); "Будова та реакційна здатність азкараунвмісних нуклеофілів в реакціях ацильного переносу" (№ державної реєстрації 0199U001788); "Інверсійний трансфазний катализ реакції конденсації біфункціональних хлорангідридів і фенолів" (№ державної реєстрації 0114U003224).

Наукова новизна роботи і достовірність її результатів

Автором проведено систематичне дослідження механізму і кінетики інверсійного трансфазнокаталітичного процесу фосфорилування фенолів у двофазній системі рідина/рідина. Запропонована його кінетична модель (рис.3.8). Виконано її повний кінетичний аналіз у рамках квазістаціонарного наближення Боденштейна. Вивчено ряд піридин N-оксидів як каталізаторів міжфазного переносу в цих реакціях. Доведена їх висока активність і селективність (див. табл.3.3). В рамках теорії функціоналу густини (DFT) проведено квантово-хімічне сканування поверхні потенціальної енергії утворення інтермедіата елементарної реакції хлордифенілфосфату піриди N-оксидом як ключової стадії процесу. Отримані дані можуть бути використані для поглиблення і розвитку теоретико-експериментального підґрунтя методу ІТК.

В роботі вперше:

- синтезовано хлорид, перхлорат та тетрафенілборат N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламінопіридинію і експериментально підтверджено їх будову;
- виміряно константи швидкості реакції хлордифенілфосфату з піридин N-оксидами в дихлорметані;
- проведено детальний аналіз впливу різних чинників на перебіг реакцій фосфорилування за участю N-оксидів піридину як каталізаторів в умовах інверсійного трансфазного каталізу у двофазній системі H_2O/CH_2Cl_2 ;
- проаналізовано залежність реакційної здатності хлордифенілфосфату в реакції з піридин N-оксидами від їх конформації та конформації арилдифенілфосфатів на їх спектральні характеристики.

Достовірність результатів роботи забезпечена використанням сучасних методів ІЧ- та ЯМР- спектроскопії. Квантово-хімічних розрахунків в рамках теорії функціоналу густини з порівняльним аналізом використання функціоналів B3LYP та PBE0 і чотирнадцятьох базисних наборів від 6-31G(d) до 6-311G(3df,3pd) в розрахунках ІЧ спектрів та def2-TZVPD в побудові поверхні потенціальної енергії реакції. Сформульовані у роботі положення та принципові висновки мають достатнє експериментальне й теоретичне обґрунтування.

Практичне значення результатів роботи:

- Запропоновано метод отримання органічних фосфатів, що дозволяє проводити синтез в м'яких умовах та з високим виходом кінцевого продукту.
- Оптимізовано умови проведення реакції фосфорилування в двофазній системі вода/дихлорметан з використанням піридин N-оксидів як каталізаторів міжфазного переносу.
- Отримані кореляційні співвідношення, що дозволяють моделювати ЯМР спектри органічних фосфатів.

Матеріали дисертації достатньо повно представлено в 5 статтях (фахові наукові журнали) та 6 тезах доповідей на наукових конференціях.

Загальні дані про структуру дисертаційної роботи та ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації

Дисертаційна робота В.М. Аніщенка викладена на 143 сторінках формату А4, містить 62 рисунка та 20 таблиць. Вона складається із вступу, трьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел із 162 найменувань.

У *вступі* автором викладено актуальність роботи, її основні задачі, наукова новизна та практичне значення, наведено об'єкт та предмет дослідження, зв'язок із науковими темами, особистий внесок здобувача, подана інформація про наукові публікації та апробацію роботи.

Перший розділ містить огляд літератури, у якому висвітлено застосування методу інверсійного трансфазного каталізу для здійснення різноманітних органічних реакцій. Наведено також дані щодо, шляхів синтезу органічних фосфатів та структури цих сполук. Крім того, літературні дані використовуються автором в наступних розділах під час обговорення отриманих експериментальних результатів.

У *другому розділі* описано методи синтезу і очистки реагентів, підготовки розчинників, використання методів ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, методики вимірювання констант швидкостей та проведення квантово-хімічних розрахунків.

У *третьому розділі* викладено результати дослідження кінетики реакції хлордифенілфосфату з 4-нітрофенолятом в двофазній системі вода/дихлорметан з додаванням як каталізаторів похідних піридин N-оксиду. Розглянуто вплив будови каталізатора на перебіг процесу фосфорилування. Описано синтез солей N-(дифеноксифосфорил)окси-4-диметиламіно-піридинію та підтверджено їх будову. Розглянуто результати вивчення

фосфорилування 4-нітрофеноляту хлордифенілфосфатом методом інверсійного трансфазного каталізу, запропоновано схему цієї реакції. За допомогою ІЧ, ЯМР-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків досліджено структуру реагентів.

Всі розділи дисертаційної роботи викладені в логічній послідовності й органічно пов'язані між собою.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. У літературному огляді значну увагу приділено гомофазним методам синтезу органічних фосфатів. В той же час, практично немає критичного аналізу з кінетики трансфазнокаталітичних реакцій і майже відсутні відомості щодо квантово-хімічних розрахунків.

2. У роботі запропоновано розширену кінетичну модель ІТК реакції фосфорилування 4-нітрофенолят іону хлордифенілфосфатом (рис. 3.8, с.63) і виконано її аналіз в рамках квазістаціонарного наближення Боденштейна. Оскільки кінцевий вираз для швидкості процесу виявився малоприматним для практичного використання, автор провів спрощення шляхом нехтування окремими його членами, тобто, фактично, видалив з наведеної кінетичної моделі окремі елементарні реакції. Цікаво було би побачити, що в ній залишилось у кінцевому варіанті.

3. Рівняння 3.29а та 3.29б описують початкову стадію реакції, коли концентрацією тетрафенілпірофосфату можна знехтувати. Не ясно, однак, за якими критеріями визначався цей початковий етап.

4. В кінетичних роботах з трансфазного каталізу, як правило, важко отримати переконливі докази на розмежування екстракційного і інтерфазного механізмів. Не все, на мій погляд, у цьому напрямку вдалося зробити і автору даного дослідження.

5. ІЧ спектри частини синтезованих арилдифенілфосфатів зареєстровано в таблетці KBr, а інших методом рідкої плівки. Коректність їх співставлення не очевидна і потребує додаткових пояснень.

6. При проведенні квантово-хімічних розрахунків ізотропних ядерних екранувань не було аргументовано вибір на користь континуальної моделі середовища РСМ та атомних радіусів з топологічної моделі UANF та продемонстровано вплив наявності молекули розчинника в явному вигляді.

7. Дисертація і автореферат в цілому добре написані і вчитані автором, але маються, звичайно, певні неточності. Так, у підписах рис. 3.1 і 3.2 зазначено, що на них представлено «Зростання концентрації ... від часу». В кінетиці – це просто кінетичні криві. Підрозділ 3.2.1.2 називається «Вивчення впливу функціоналу та базисного набору на точність розрахунку...». Ясно, що йдеться не про вплив, а про залежність результатів розрахунків від типу обраного функціоналу. Слова «реакцій взаємодії» у контексті першого речення підрозділу 3.2 (с. 73) є одне і теж. У висновку 7 читаємо «Знайдено стійкі конформери...». Точніше, мабуть, встановлено структуру конформерів.

Наведені зауваження не носять принципового характеру, не зачіпають

основних положень дисертаційної роботи, не знижують її загальної високої позитивної оцінки. Вони є, скоріше, побажаннями автору на подальшу плідну роботу.

Загальний Висновок

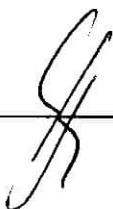
В цілому, дисертаційна робота Аніщенка Віктора Миколайовича “Інверсійний трансфазний каталіз реакції фосфорилхлоридів з фенолами та структура реагентів” виконана на високому науковому рівні і має завершений характер. В ній отримано нові важливі експериментальні результати з кінетики реакцій фосфорилування фенолів в умовах інверсійного трансфазного каталізу та взаємозв’язку структури фосфатів з їх спектральними характеристиками. Автор показав себе досвідченим та кваліфікованим дослідником. Основні наукові результати роботи повною мірою опубліковані у фахових журналах і доповідалися на наукових конференціях. Автореферат дисертації адекватно та з достатньою повнотою відображає її зміст.

За актуальністю теми, рівнем виконання, науковою новизною одержаних результатів і достовірністю висновків, а також практичною цінністю дисертація відповідає вимогам пп. 9, 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р., № 567, а її автор, Аніщенко Віктор Миколайович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04. – фізична хімія.

31.05.2017 року

Офіційний опонент:

Декан хімічного факультету,
завідувач кафедри біохімії та фізичної хімії
Донецького національного університету
ім. Василя Стуса МОН України
доктор хімічних наук, професор


Шендрик О. М.

Підпис

доктора хімічних наук, професора Шендрика О. М. засвідчую:

Вчений секретар Донецького національного університету ім. Василя Стуса МОН України, м. Вінниця,



Важеніна О. Г.