

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации Куимова Владимира Анатольевича "Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук (специальность 02.00.08 - химия элементоорганических соединений)

Фосфорорганические соединения (ФОС) находят широкое применение как перспективные лиганды для получения металлокомплексных катализаторов, материалы для микроэлектроники, когерентной и нелинейной оптики, антипирены, экстрагенты редкоземельных и трансурановых элементов, флоторагенты, эмульгаторы, высокорреакционноспособные синтоны и прекурсоры для медицины и сельского хозяйства. В настоящее время ФОС (особенно, третичные фосфины и фосфинхалькогениды, а также фосфоновые кислоты) эффективно используются для дизайна уникальных специальных полупроводниковых наноматериалов. Продолжают совершенствоваться известные методы синтеза ФОС и разрабатываться новые. Традиционные способы получения ФОС основаны на токсичных хлоридах фосфора и не отвечают современным экологическим требованиям. В связи с этим синтезы на основе элементарного фосфора привлекают в последние десятилетия особое внимание исследователей.

Ранее под руководством академика Б. А. Трофимова была открыта реакция прямого фосфорилирования электрофилов (электрофильные алкены, ацетилены, органические галогениды) элементарным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в присутствии сверхсильных оснований, приводящая к образованию связей углерод-фосфор и синтезу фосфорорганических соединений.

Эта диссертационная работа - продолжение исследований активации элементарного фосфора сильными основаниями и посвящена развитию химии

фосфинов, фосфинхалькогенидов, фосфиновых и фосфоновых кислот на основе элементного фосфора и сверхсильных оснований.

Вышесказанное хорошо иллюстрирует **актуальность** диссертационной работы Куимова В.А., целью которой являлись разработка и развитие удобных подходов к формированию связи углерод-фосфор и синтез ФОС на основе реакций элементного фосфора с электрофилами в присутствии сверхсильных оснований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементо-органического синтеза на базе новых атом-экономных, энергосберегающих и экологичных реакций ацетилена и его производных (продуктов газо-, нефте- и углепереработки) с использованием сверхосновных реагентов и катализаторов для дизайна прекурсоров лекарственных средств, высокотехнологичных материалов и инновационных продуктов малотоннажной химии» (№ государственной регистрации АААА-А16-116112510005-7). Основные разделы работы выполнялись при государственной поддержке ведущих научных школ (научная школа академика Б. А. Трофимова, гранты НШ-2241.2003.3, НШ-263.2008.3, НШ-3230.2010.3, НШ-1550.2012.3, 13 НШ-156.2014.3, НШ-7145.2016.3, а также были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32648а (2002-2004), 03-02-17733а (2003- 2005), 04-03-32045а (2004-2006), 07-03-00562а (2007-2009), 08-03-98012_p_сибирь (2008-2010), 11-03-00286а (2011-2013), 11-03-00334а (2011-2013), совместный проект РФФИ-Россия-Тайвань №11-03-92003-ННС_a (2011-2013), 12-03-31097_мол_a (2012- 2013), 15-03-01257а (2015-2017), 15-03-05591а (2015-2017), 17-03-00739а (2017-2019).

Научная новизна исследований Куимова В.А. заключается в расширении диапазона применимости реакции Трофимова-Гусаровой (взаимодействие элементного фосфора, или генерируемого из него фосфина, с электрофилами в сверхосновных системах). Так, впервые в эту реакцию введены

замещенные виниларены, аллилбензолы, галогенарены, гетарилгалогениды и разработаны эффективные селективные методы синтеза ранее неизвестных или труднодоступных вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, а также организамещенных фосфиновых и фосфоновых кислот. Вместо токсичного и дорогого гексаметилфосфамида в качестве растворителя предложен нетоксичный и дешевый N-метилпирролидон. Разработан однореакторный метод синтеза трис(арилэтил)фосфинсульфидов из арилэтиленов, красного фосфора и элементной серы. Предложен удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот. Показано, что доступный 2-хлорпиридин может успешно использоваться вместо 2-бромпиридина для эффективного синтеза трис(2-пиридил)фосфина. Фуллерен C₆₀ фосфинируется фосфином, генерируемым из красного фосфора в водном гидроксиде калия, до олигофуллеренов, содержащих фрагменты фосфиновых и фосфоновых кислот, а некаталитическая реакция присоединения вторичных фосфинов к фуллерену C₆₀ в условиях микроволнового облучения приводит к моноаддуктам. При взаимодействии первичных и вторичных фосфинов с винильной группой при гетероатоме (винилсульфиды, винилселениды, дивинилсульфид, N-винилпирролы) в условиях радикального инициирования региоселективно образуются циклические 1,4-тиафосфинаны или линейные моно- или дифосфины. Разработаны метод синтеза в свободнорадикальных условиях разветвленных тетрадентатных три- и тетраподальных фосфинов и фосфинхалькогенидов, а на основе некаталитической реакции вторичных фосфинхалькогенидов с 4- и 5- пиразолкарбальдегидами - эффективный атом-экономный метод синтеза халькогенофосфорилгидроксиметилзамещенных пиразолов. В свободнорадикальных условиях осуществлено стереоселективное селенофосфинилирование ароматических ацетиленов вторичными фосфинселенидами. На основе диселенофосфинатов аммония предложен простой универсальный способ конструирования мульти-ядерных

кластеров меди(I) и цинка(II), а также комплексов металлов 12, 13 и 15 групп. Получены комплексы меди(I) и палладия(II) с три(1-нафтил)фосфином.

К **практически значимым** результатам диссертации следует отнести перспективность использования ряда синтезированных автором веществ в качестве отличных антипиренов для ПВХ пластизолой, реагентов-интенсификаторов при обогащении сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения и экстрагентов благородных металлов, а также кадмия и ртути. Трис(2-фенилэтил)фосфиноксид и -фосфинсульфид перспективны в качестве экстрагентов в практике аналитической химии.

Личным вкладом автора являются постановка цели и задач исследования, разработка методов синтеза, анализ литературы, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулирование научных положений и выводов настоящей работы.

Результаты диссертации Куимова В.А. хорошо представлены научной общественности и опубликованы в 83 публикациях: 50 оригинальных статьях в российских и международных рецензируемых научных журналах (56 – в журналах, рекомендованных ВАК) и монографии. Практически важные результаты защищены патентом. Большинство разделов диссертации представлялись на 16 всероссийских и международных конференциях и симпозиумах.

Изложенные в диссертации научные положения и выводы **достоверны и обоснованы**. Для идентификации полученных соединений, установления их количественного состава в реакционной смеси и индивидуального строения автор применял методы мультаядерной ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{77}Se), ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и элементного анализа.

Содержание автореферата полностью соответствует положениям и выводам диссертации.

Вместе с тем в диссертации имеются некоторые неясности в изложении работы. Так, не показана дисперсность частиц красного фосфора. Идентична

ли она для этого реагента, приобретаемая от разных поставщиков до и после 2006 г.? Очевидно, что скорость гетерогенной реакции существенно зависит от размера частиц твёрдой фазы. Оптимизировалось ли соотношение красного фосфора и органических реагентов? В экспериментальной части не всегда указана температура проведения реакции при микроволновом воздействии. Пытался ли диссертант активировать реакции с красным фосфором в присутствии криптандов? Как влияет на реакцию красного фосфора с органическими агентами замена гидроксида калия его алкоголятом в соответствующем спирте? Чем был обусловлен выбор поливинилхлоридных пластиночек - не слишком горючих полимеров для испытаний фосфорорганических соединений как антипиренов?

По оформлению и стилю изложения:

В тексте содержится немало опечаток, встречаются несогласованные предложения и неточности. Например, на с. 167: «Повысить селективность... не привело», на с.196: «...ИК-Фурье, MALDI-TOF масс-спектрометрии». Автор почему-то именуется пара- и орто-изомеры ксилола как 1,4- и 1,2-ксилол. На рис. 27 (с. 199) не обозначены параметры осей координат. Описание перспектив применения для каждой группы синтезированных соединений привело к многочисленным повторам.

Отмеченные недостатки ни в коей мере не носят принципиального характера.

Считаю, что в диссертационной работе Куимова Владимира Анатольевича "Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора" **содержатся новые научно обоснованные технические решения и расширены фундаментальные представления** в области фосфорилирования таких электрофилов как алкены и органилгалогениды системой элементный фосфор/сильное основание.

Представленная к защите диссертация полностью соответствует критериям (п. 9, Положение о порядке присуждения ученых степеней, Постанов-

ление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а её автор Куимов Владимир Анатольевич заслуживает присуждения степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент д.х.н., профессор
Барышок Виктор Петрович,
профессор кафедры химической технологии
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»
(664074, Иркутск, ул. Лермонтова, 83,
кафедра химической технологии им. Н.И. Ярополова,
E-mail: baryvik@yandex.ru)
11.06.2021 г.

Подпись профессора кафедры химической технологии
им. Н.И. Ярополова, д.х.н., профессора В.П. Барышка заверяю:

11.06.2021 г.

ПОДПИСЬ

