ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Матвеевой Елены Александровны «Синтез органических фосфинов и их производных с объемными заместителями на основе элементного фосфора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Исследования в области химии фосфорорганических соединений, проводимые в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, хорошо известны и завоевали признание ученых–химиков всего мира. Научной школой академика Б.А. Трофимова открыта и разработана реакция прямого фосфорилирования электрофилов элементным фосфором в суперосновных системах. В результате стали доступными такие важные фосфорорганические соединения, как фосфины, фосфинхалькогениды и фосфиновые кислоты. Диссертация Матвеевой Е.А. выполнена в русле этих исследований и посвящена поиску новых электрофильных сореагентов для введения в реакцию с элементным фосфором или фосфином (предварительно генерированным из элементного фосфора) для конструирования новых соединений со связью фосфор–углерод. Актуальность развития таких исследований не вызывает сомнений, т.к. получаемые продукты открывают путь к новым каталитическим системам, новым материалам и биологически активным препаратам. Исследование реакций подобного рода дает мощный толчок развитию теоретических представлений в элементоорганической химии, таких как, механизм участия фосфорсодержащих реагентов в ионных и радикальных реакциях, особенности стереохимического течения реакций фосфорилирования, валентное состояние атома фосфора в синтезе фосфорорганических соединений и другие. Для решения подобных вопросов особенно ценные результаты можно получить как раз с использованием реагентов с объемными заместителями. Актуальность работы подтверждается также финансовой поддержкой Российского фонда

фундаментальных исследований и Совета при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ.

Диссертация Е.А. Матвеевой имеет классическую структуру и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Во введении автор четко изложила актуальность исследования, сформулировала цель и задачи, выделила основные положения научной новизны и практической значимости работы, показала, на чем основана достоверность полученных результатов, апробацию работы и число публикаций по материалам диссертации. Первая глава (объем 40 стр.) представляет собой обзор литературных данных по синтезу фосфорорганических соединений с использованием суперосновных систем для активации двух аллотропных модификаций элементного фосфора и фосфина. Высокий уровень обзора, большое количество схем и их прекрасная интерпретация дают исчерпывающую картину развития фосфорорганической химии, в той ее части, которая базируется на использовании суперосновных сред, элементного фосфора и простейшего производного фосфора – фосфина. Знакомство с обзором позволяет более точно оценить место диссертации в химии фосфорорганических соединений.

Вторая глава (объем 48 стр.) посвящена обсуждению собственных результатов автора. Важное место в работе уделено систематическому изучению реакций высоко замещенных производных стирола (α-метилстиролы, димер незамещенного α-метилстирола, 1,4-дифенилбутадиен-1,3) с системой красный фосфор/КОН/ДМСО с использованием не только термической, но и микроволновой активации процесса. Это позволило Е.А. Матвеевой разработать удобные методы направленного синтеза вторичных или третичных фосфинов и фосфиноксидов, а также замещенных фосфиновых кислот.

Для развития фундаментальных основ элементоорганической химии большой интерес представляет реакция триметилвинилсилана с красным фосфором в сверхосновной системе КОН/ДМСО, проведение которой

продемонстрировало возможность электрофильного характера двойной связи в винилсиланах.

Важные для теории и практики результаты получены Е.А. Матвеевой в ходе реализации фосфорилирования 9-бромантрацена и 1-бромнафталина соответственно красным фосфором и фосфином в присутствии сверхсильных оснований. В работе убедительно показано, что в зависимости от природы электрофила и условий реакции могут быть получены вторичные и третичные фосфины или фосфиновые кислоты с объемными радикалами. Исследование реакции 1-бромнафталина с фосфином в суперосновной среде методом ЭПР убедительно подтвердило радикальный характер процесса. Третичные фосфины, как известно, являются прекрасными лигандами для комплексоообразования. Получаемые комплексы представляют большой интерес для конструирования гомогенных металлокомплексных катализаторов органического и нефтехимического синтеза, а также для создания новых материалов. Примеры использования синтезированных третичных фосфинов для разработки новых катализаторов реакции Соногащиры и получения новых люминесцентных материалов прекрасно продемонстрированы в работе.

Е.А. Матвеевой удалось внести вклад и в такую область современной химии, как химия фуллеренов. Здесь также получены важные фундаментальные результаты, показывающие возможность фосфорилирования фуллерена (C_{60}) фосфином в присутствии радикальных инициаторов и в некаталитических условиях при микроволновом облучении. Синтезированные продукты, несомненно, представляют большой практический интерес.

Высокая достоверность полученных результатов диссертации обеспечена применением современных методов исследования, включая спектроскопию двойного ЯМР, хроматомасс-спектрометрию, метод ЭПР и рентгеноструктурный анализ. Материалы диссертации опубликованы в журналах, имеющих высокий рейтинг, и представлены на научных

конференциях высокого уровня. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Знакомство с диссертацией, авторефератом и основными статьями по теме диссертации не дают поводов для принципиальной критики работы. Тем не менее, можно отметить несколько замечаний и вопросов.

1. Данные литературного обзора и результаты, полученные автором, свидетельствуют, что реакции с участием элементного фосфора и фосфина протекают с образованием либо органических фосфинов, либо их оксидов, либо замещенных фосфиновых кислот. Можно ли на основании анализа всех этих данных сказать, что является движущимся мотивом для направления фосфорилирования? Имеет ли совокупность всех данных предсказательную силу? Как влияет природа электрофила на направление фосфорилирования?
2. Данные по исследованию механизма фосфинирования 1-бромнафталина, представленные в разделе 2.2.2 (в частности данные ЭПР исследования), не отражены в выводах по результатам работы, хотя они, несомненно, имеют принципиальное значение.
3. Выход фосфиновой кислоты из триметилвинилсилана и красного фосфора очень низкий (~5%). Какая при этом конверсия винилсилана и фосфина? Какие образуются побочные продукты?
4. Имеется ряд замечаний по оформлению работы. Например, радикал антрацена имеет специальное название *антрил* (с. 64, 65, 109); в фосфорилированном производном фуллерена в месте присоединения фосфора не должно быть двойной связи (с. 83, 87); динафталин правильнее назвать *динафтилом* (с. 67) и др.

Указанные замечания не снижают ценности большой и интересной работы Е.А. Матвеевой. Считаю, что рецензируемая диссертация по актуальности, новизне и научной значимости полученных результатов, по перспективам их практического использования и по другим критериям отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9–14

«Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.). Автор диссертации Матвеева Елена Александровна достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

23 января 2018 года

Официальный оппонент:

Профессор кафедры
«Техносферная безопасность»
ФГБОУ ВО Иркутский государственный
Университет путей сообщения,
доктор химических наук (02.00.08),
доцент
Руссавская Наталья Владимировна

Подпись Руссавской Н.В.
ЗАВЕРЯЮ:
Начальник общего отдела ИрГУПС
Подпись
«23» 01 2018 г.

ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет путей сообщения,
ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074
Тел. 89086639759