

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.052.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИРИХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 01 июля 2021 г. № 10

О присуждении **Куимову Владимиру Анатольевичу**, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация "Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора" по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 30 марта 2021 г., протокол № 4 диссертационным советом Д 003.052.01 на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Куимов Владимир Анатольевич, 1980 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук "Разработка методов активации элементарного фосфора: синтез фосфорорганических соединений" защитил в 2006 году в диссертационном совете Д 003.052.01, созданном на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; работает в должности старшего научного сотрудника в лаборатории неопределенных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории неопределенных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет путей сообщения», кафедра техноферной безопасности, профессор;
2. Барышок Виктор Петрович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра химической технологии, профессор;
3. Ким Дмитрий Гымнанович, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», кафедра теоретической и прикладной химии, профессор,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в своем положительном заключении, подписанном Третьяковым Евгением Викторовичем, доктором химических наук, исполняющим обязанности заместителя директора по научной работе, ведущим научным сотрудником лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов, указала, что поиск, создание и разработка новых простых, технологичных и экологически удобных подходов к синтезу фосфорорганических соединений представляет собой важную и **актуальную** задачу для элементоорганической химии, поскольку они находят широкое

применение в создании металлокомплексных катализаторов, экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагентов и антипиренов. Работа вносит крупный вклад в развитие представлений о взаимодействии органических соединений, относящихся к различным классам, с элементарным фосфором в сверхосновных средах. Новизна работы заключается в том, что автором открыты новые, атом-экономные подходы к труднодоступным органическим и элементоорганическим соединениям, выявлены разнообразные сферы практических приложений фосфорорганических соединений. Найденные соискателем решения имеют высочайший научный уровень и квалифицируются как крупное научное достижение в химии фосфорорганических соединений, включая сферы их практических приложений.

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. Вопросы касаются особенностей мицеллярного катализа, конкурентного взаимодействия полифосфид- и полифосфинит-анионов, различия в поведении 1- и 2-фторнафталинов, обобщения и прогнозирования путей взаимодействия электрофилов с красным фосфором.

Рецензируемая работа является научно-квалификационной и соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней".

Соискатель имеет 92 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации 68 работ; **47 опубликовано в рецензируемых научных изданиях** (3 статьи в "European Journal of Organic Chemistry", 5, 6 и 7 стр.; 2 статьи в "European Journal of Inorganic Chemistry", 9 и 10 стр.; 3 статьи в "Journal of Organometallic Chemistry", 5, 5 и 6 стр.; 1 статья в "Polyhedron", 7 стр.; 1 статья в "Synthesis", 4 стр.; 2 статьи в "Tetrahedron", 7 и 8 стр.; 4 статьи в "Tetrahedron Letters", по 4 стр.; 1 статья в "Inorganic Chemistry Communications", 4 стр.; 1 статья в "Journal of Sulfur Chemistry", 8 стр.; 6 статей в "Mendeleev Communications", 2 по 2 стр. и 4 по 3 стр.; 1 статья в "Sulfur letters", 4 стр.; 2 статьи в "Heteroatom Chemistry", 6 и 8 стр.; 1 статья в "Journal of Molecular Structure", 10 стр.; 1 статья в "Synthetic Communications", 10 стр.; 2 статьи в "Phosphorus, Sulfur, Silicon", 5 и 7 стр.; 9 статей в "Журнале общей химии", 3 по 2 стр., 1 по 5 стр., 3 по 6 стр. и 2 по 7 стр.; 3 статьи в "Журнале органической химии", 4, 5 и 6 стр.; 2 статьи в "Известия АН. Серия химическая", 3 и 6 стр.; 2 статьи в "Докладах академии наук", 3 и 4 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены изучению реакций между элементарным фосфором и слабыми электрофилами в присутствии сильных оснований, исследованию реакционной способности синтезированных фосфорорганических соединений в реакциях присоединения и комплексообразования.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Trofimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Albanov A.I., Gusarova N.K. Facile Synthesis of hyper-branched tetraphosphanes and tetraphosphane chalcogenides // Eur. J. Org. Chem. 2009. N 20. P. 3427.
2. Gusarova N.K., Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Trofimov V.A. One-pot synthesis of ultra-branched mixed tetradentate tripodal phosphines and phosphine chalcogenides // Tetrahedron. 2012. V.68. P. 9218.

3. Kuimov V.A., Matveeva E.A., Khutsishvili S.S., Vakul'skaya T.I., Sinegovskaya L.M., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Reaction of 1-bromonaphthalene with PH_3 in the t-BuOK/DMSO system: PCl_3 -free synthesis of di(1-naphthyl)phosphine and its oxide // Tetrahedron. 2017. V.73. P. 4723.
4. Malysheva S.F., Kuimov V.A., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Superbase-assisted selective synthesis of triarylphosphines from aryl halides and red phosphorus: three consecutive different $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ reactions in one pot // Eur. J. Org. Chem. 2019. N 36. P. 6240.
5. Kuimov V.A., Malysheva S.F., Belogorlova N.A., Albanov A.I., Gusarova N.K., Trofimov B.A. Synthesis of long-chain *n*-alkylphosphonic acids by straightforward phosphorylation of *n*-alkyl bromides with red phosphorus and superbase under micellar/phase transfer catalysis // Eur. J. Org. Chem. 2021. N 10. P. 1596.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от д.х.н. Бондаренко Н.А. (НИЦ «Курчатовский институт»), д.х.н., проф. Султановой Р.М. (УГНТУ), д.х.н., проф. Верещагиной Я.А. (Казанский федеральный университет) и д.х.н., доц. Тихонова А.Я. (НИОХ СО РАН).

В отзывах отмечается несомненная теоретическая и практическая значимость диссертационной работы. Отмечено, что синтетическая часть работы существенно расширяет возможности прямых способов создания $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ $\text{P}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ связей и синтеза реакционноспособных полупродуктов, а прикладная обогащает химию металлокомплексов новыми лигандами.

Из замечаний и вопросов можно отметить следующие: в автореферате следовало подробнее изложить перспективы практического использования результатов работы; необходимо пояснить увеличение нуклеофильности пиридил-2-фосфидных промежуточных частиц.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области химии органических и элементоорганических соединений, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получена новая фундаментальная информация о фосфорилировании электрофилов (алкенов и органических галогенидов) элементарным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в присутствии сверхосновных систем, что открывает прямые и удобные пути синтеза органических фосфинов, фосфиноксидов, фосфиновых и фосфоновых кислот;
- реализованы оригинальные реакции фосфинирования слабоэлектрофильных арил(гетарил)галогенидов элементарным фосфором (или генерируемым из него фосфином), протекающие с образованием связи $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{P}$ в сверхосновных системах типа гидроксид (или алкоксид) щелочного металла/полярный апротонный комплексообразующий растворитель; в результате осуществлен одnoreакторный эффективный экологически приемлемый синтез

триарил(гетарил)фосфинов – востребованных лигандов для дизайна каталитически и биологически активных металлокомплексов;

- существенно расширены синтетические возможности фосфорилирования органилгалогенидов (алкил-, аллил-, 4-винилбензил-, 1-нафтилметил- и 2-пиколилгалогениды) элементарным фосфором, протекающего с образованием связи $C_{sp^3}-P(O)$ в присутствии сильных оснований, генерируемых в системе водный КОН/органический растворитель/катализатор межфазного переноса;

- разработаны оригинальные одnoreакторные методы синтеза длинноцепочечных алкил-*H*-фосфиновых и алкилфосфоновых кислот на основе прямого фосфорилирования алкилбромидов системой красный фосфор/сильное основание в условиях мицеллярного катализа;

- найден, что фосфинирование фуллерена C_{60} фосфином (генерируемым из красного фосфора) проходит в радикальных условиях, а с вторичными фосфинами этот процесс протекает в некаталитических условиях при микроволновом облучении;

- установлено, что система красный фосфор/гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель в реакции с 9,10-замещенными антраценами работает как восстановительная и легко хемоселективно превращает антрацены в дигидроантрацены – высоковостребованные, но ранее труднодоступные соединения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- получены фундаментальные данные о реакциях электрофилов с элементарным фосфором в присутствии сверхоснований, протекающих через стадию генерирования полифосфид- и полифосфинит-анионов и приводящих к прямому образованию связей $C_{sp^2}-P$, $C_{sp^3}-P$ и $C_{sp^3}-P(O)$;

- установлено, что необходимыми критериями для эффективного синтеза триарилфосфинов являются повышенная основность среды и «тепловой шок»;

- доказан одноэлектронный перенос на первых стадиях образования нафтилфосфинов на примере реакции 1-бромнафталина с фосфином или красным фосфором в суперосновных системах, протекающей по $S_{RN}1$ механизму;

- показана высокая эффективность мицеллярного катализа (по сравнению с межфазным) в одnoreакторных синтезах алкилфосфоновых кислот из красного фосфора и алкилгалогенидов в присутствии сильных оснований.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны простые, эффективные и экологически приемлемые методы синтеза функциональных труднодоступных и неизвестных ранее высокоценных фосфинов, фосфинхалькогенидов, фосфиновых и фосфоновых кислот;

- определены перспективы практического использования полученных соединений как строительных блоков для тонкого органического синтеза, лигандов для металлокомплексов и металлокластеров, ценных биоактивных молекул, создания лекарственных средств, антипиренов, экстрагентов благородных и тяжелых металлов, флотореагентов;

- разработанные способы получения фосфорорганических соединений базируются на доступных и дешевых промышленных исходных реагентах и катализаторах и осуществляются в условиях, отвечающих требованиям

«зеленой химии» без использования токсичных и опасных галогенидов фосфора.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;
- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;
- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по разработке эффективных методов синтеза практически полезных фосфорорганических соединений на основе реакций элементного фосфора и электрофильных субстратов в присутствии сильных оснований;
- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se и ^{15}N ЯМР-спектроскопия (в том числе 2D методики), УФ, ИК, ЭПР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный и элементный анализ, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в определении направления исследований, непосредственном выполнении экспериментальных работ, участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке публикаций и формулировке выводов.

Заключение составлено в соответствии с п. 32 "Положения о присуждении ученых степеней" (постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.). Диссертация Куимова В.А. отвечает требованиям п. 9 указанного Положения. Она является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований получили развитие теоретические представления о реакциях элементного фосфора с электрофилами в присутствии сильных оснований, совокупность которых можно квалифицировать как значительное достижение в области химии элементоорганических соединений.

На заседании 01 июля 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Куимову В.А. ученую степень доктора химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 8 членов совета, дистанционно – 12. При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – нет, воздержавшихся от голосования – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета д.х.н. доц.


Розенцвейг Игорь Борисович

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.


Арбузова Светлана Николаевна

02.07.2021

