

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию КУИМОВА Владимира
Анатольевича «Новые методы синтеза фосфорорганических соединений
на основе элементного фосфора», представленную на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия
элементоорганических соединений**

Фосфорорганические соединения по праву составляют важнейшую ветвь элементоорганической химии. Их роль в развитии теоретических воззрений и непрерывное расширение сфер практического использования трудно переоценить. Прогресс в этой области элементоорганической химии, несомненно, определяется совершенствованием синтетических подходов, которые базируются на доступных реагентах, обладают существенными экологическими, экономическими и технологическими преимуществами. Можно без преувеличения сказать, что в настоящее время Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН является мировым лидером в развитии синтетической фосфорорганической химии. В рамках этих исследований выполнена и рассматриваемая диссертация Куимова В.А., которая обобщает и существенно расширяет синтетические возможности белого и красного фосфора, фосфина и ставших доступными многих фосфорорганических соединений в создании практически значимых фосфорсодержащих продуктов. Актуальность исследований в рамках данной работы подтверждается их финансовой поддержкой различными фондами. В работе представлено 17 проектов, которые получили поддержку.

Рецензируемая диссертация представляет собой огромный научный труд, изложенный на 603 стр. текста, поэтому вполне понятно, что в коротком отзыве очень трудно прокомментировать полученные научные результаты. Одно их перечисление может занять несколько страниц отзыва, поэтому в констатирующей части отзыва дается только характеристика основных разделов работы.

Диссертация включает следующие разделы: введение, пять глав, основные выводы, список используемых сокращений, два приложения, список литературы и благодарности. Во введении (5 стр.) четко представлена общая характеристика работы: актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сведения о финансовой поддержке данных исследований, обозначены цель и задачи, отмечен личный вклад автора и приведены другие необходимые сведения.

Диссертация не содержит отдельного литературного обзора, и известные данные о рассматриваемых объектах исследования представлены в соответствующих разделах. В определенном смысле это облегчает восприятие излагаемого материала.

Наибольшая по объему первая глава (137 стр.) содержит сведения о применении элементного фосфора (белого и красного) в фосфорилировании большого массива органических соединений. При этом, наряду с применением сверхосновной системы ДМСО–КОН, использованы другие, в том числе, дополнительные методы активации фосфора и осуществления реакции: межфазный катализ, микроволновое облучение, варьирование апротонного комплексообразующего растворителя. Эти исследования позволили разработать на основе доступных реагентов удобные методы синтеза большого набора ценных фосфорорганических соединений – фосфинов и фосфиноксидов разнообразного строения, фосфиновых и фосфоновых кислот.

Во второй главе (86 стр.) представлены данные об использовании фосфина и некоторых органических Р–Н соединений в синтезе без преувеличения уникальных и ценных в практическом отношении органических соединений фосфора. В соответствующие реакции присоединения были вовлечены не только соединения с кратными С=C и С≡С связями, включая, например, фуллерены, которые являются до сих пор экзотическими структурами, но и с С=О связью. Фосфин и РН соединения исследованы также в реакциях нуклеофильного замещения, итогом которых является синтез важных фосфорорганических продуктов. Многие из этого типа реакций осуществлены впервые.

В третьей главе (75 стр.) представлены данные по исследованию реакций соединений, синтезированных в первой и второй главах. Изучение реакций циклизации, солеобразования и комплексообразования также позволили получить ценные продукты. Особенно значимы результаты по синтезу разнообразных комплексов с фосфорсодержащими лигандами, исследование которых, несомненно, способствует развитию координационной и каталитической химии.

Куимовым В.А. не только широко развита синтетическая фосфорорганическая химия, но и на примерах полученных продуктов расширены перспективы практического применения фосфорорганических соединений в качестве реагентов интенсификаторов при обогащении руд,

экстрагентов благородных металлов, антипиренов и сцинтилляторов (глава 4).

В пятой главе (109 стр.) указаны экспериментальные подробности проведения и исследования реакций, выделения и очистки синтезированных соединений. По материалам этой главы можно судить о высокой достоверности полученных результатов. Для доказательства структур продуктов использованы самые современные методы исследования: ИК спектроскопия, ЭПР, ЯМР на всех магнитных ядрах, присутствующих в молекуле, специальные методики ЯМР и, что особенно ценно, рентгено-структурный анализ.

Выводы по работе достаточно кратко и лаконично отражают полученные научные результаты.

Материал диссертации подробно представлен в научных изданиях. Куимовым В.А. в соавторстве с коллегами опубликовано 50 научных статей, из них 31 статья – в зарубежных журналах. По материалам работы имеется монография и получен 1 патент, хотя, учитывая высокую практическую ценность результатов работы, патентов могло быть больше. Результаты были представлены на конференциях высокого уровня (опубликовано 16 тезисов докладов). Автореферат отвечает содержанию диссертации.

В целом работа, несмотря на большой объем, производит хорошее впечатление. Небольшие ошибки и мелкие недочеты были высказаны в ходе беседы с автором. На обсуждение диссертационного совета выносятся следующие вопросы и замечания:

1. Практическое значение синтезированных соединений не вызывает сомнений. Автор хорошо подкрепляет это соответствующими ссылками. Однако и список литературы и сама работа чрезвычайно перегружены такими данными и ссылками. Так, в первой главе процитировано 748 источников из них 355 (почти половина!) касается только возможному применению синтезированных продуктов. То же самое наблюдается и в последующих главах. Просмотреть и оценить такое количество источников практически невозможно. Следует помнить, что представленная диссертация является синтетической работой, в которой можно было указать только ключевые источники по возможному применению получаемых продуктов.
2. В работе наблюдается многократное дублирование (хотя бы частичное) схемы расщепления белого или красного фосфора с образованием двух типов ионов (полифосфид и полифосфинит), например стр. 21, 29 и далее.

Это увеличивает объем и без того огромного текста диссертации и, как ни странно, не облегчает ее прочтение.

3. Несмотря на большой объем работы, некоторые на мой взгляд, важные вопросы не получили объяснений в диссертации. Например, почему при синтезе алкилфосфиновых кислот из элементного фосфора и алкилгалогенидов в условиях межфазного катализа (стр. 28) реагируют только бромиды, а алкилхлориды и иодиды не вступают в реакцию?
4. При синтезе алкилфосфоновых кислот с использованием алкилбромидов применен мицеллярный катализ, при этом автор предполагает, что разветвлённые алкилбромиды труднее включаются в сферу мицелл, поэтому их реакция затрудняется (стр. 38). Однако следует учесть, что образующиеся микроэмульсии в сфере мицеллы содержат не одну, а несколько молекул алкилбромида (микрогетерогенная система). Мицелла содержит капельку органического субстрата, для которой такие пространственные эффекты не должны играть роли. Очевидно, замедление реакции в данном случае связано со стерическими эффектами на молекулярном уровне, а не на мицеллярном.
5. В тексте на стр. 83 перепутаны обозначения промежуточных соединений, представленных на схеме 59. Например, вместо **G** (на схеме) в тексте **C**, а соединений **D** и **E** вообще нет на схеме.
6. В табл. 17 (стр. 121) неправильно представлены номера соединений. Очевидно, эти номера взяты из соответствующей статьи автора, но в тексте диссертации рассматриваемые соединения имеют совершенно другой номер.
7. На стр. 229 в главе, где обсуждаются полученные результаты, почему-то приведена схема лабораторной установки получения фосфино–водородной смеси. В лучшем случае эту схему можно было привести в экспериментальной части.
8. На стр. 259 ацетонитрильный комплекс одновалентной меди назван прекурсором Cu(I). Какой смысл здесь заложен в слове «прекурсор»?
9. Автор часто в тексте приводит фамилии исследователей. Это хорошо! Только вот иностранных авторов надо приводить либо только в переводе на русском языке, либо только на иностранном (например, сравни стр. 17, 19, 20).

Указанные замечания не снижают ценности полученных результатов.

Подводя итог отзыву, можно уверенно констатировать, что Куимовым В.А. представлена законченная научно-квалификационная работа, в которой

решена важная научная проблема в области элементоорганической химии, имеющая важное теоретическое и практическое значение для развития данного направления. Материал диссертации отвечает требованиям, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. Куимов В.А. достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08–химия элементоорганических соединений.

10 июня 2021 года

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Техносферная
безопасность»

ФГБОУ ВО Иркутский государственный
университет путей сообщения,
доктор химических наук (02.00.08),
доцент

ул. Чернышевского,15,
Иркутск, 664074
тел. 8-908-663-97-59
e-mail:rusnatali64@yandex.ru



Русса
Руссавокая Наталья Владимировна

Подпись	<i>Руссавокой Н.В.</i>
ЗАВЕРЯЮ:	
Начальник общего отдела ИргУПС	
Подпись	<i>Н.В.</i>
« <i>10</i> » <i>06</i> 20 <i>21</i> г.	