

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН
академик РАН, профессор

Егоров М.П.

"10" июня 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

на диссертацию **Куимова Владимира Анатольевича**

“Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементарного фосфора”
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Органические фосфины, фосфинхалькогениды, фосфиновые и фосфоновые кислоты служат базовыми соединениями для получения эффективных металлокомплексных катализаторов, разнообразных материалов для микроэлектроники, когерентной и нелинейной оптики. Они находят широкое применение при создании полупроводниковых материалов, антипиренов, экстрагентов редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагентов, эмульгаторов, высокорекреационноспособных синтонов и прекурсоров в медицинской и сельскохозяйственной химии.

Во всех отмеченных областях практически вся синтетическая химия фосфорорганических соединений, в том числе и промышленная, основана на использовании высокотоксичных галогенидов фосфора, таких как PCl_3 , PBr_3 , $POCl_3$, $PSCl_3$, PCl_5 . Процессы с участием данных производных фосфора, являются энергос затратными и экологически не приемлемыми, поскольку сопровождаются образованием больших количеств трудно утилизируемых, а подчас и опасных отходов. Кроме того, вовлечение в химические превращение галогенидов фосфора не редко требует использования металлоорганических соединений, что для промышленного применения является не желательным.

Следовательно, поиск, создание и разработка новых простых, технологичных и экологически удобных подходов к синтезу функционализированных производных

фосфорорганических соединений представляет собой важную и актуальную задачу как для элементоорганической химии, так и многих смежных областей. Сконцентрировавшись на ее решении коллектив Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН под руководством Академика Бориса Александровича Трофимова открыл и развил новый метод активации элементного фосфора (включая его наименее активную, но более безопасную, красную модификацию) в гетерогенных высокоосновных средах типа гидроксид щелочного металла/полярный негидроксильный растворитель или гидроксид щелочного металла/вода/органический растворитель/катализатор межфазного переноса, позволивший создать безопасные, малоотходные методы получения фосфорорганических соединений. Развивая данное научное направление, Куимов Владимир Анатольевич в своей диссертационной работе определил для себя целый ряд актуальных, требовавших решения задач: 1) проанализировать и принципиально дополнить данные о реакции виниларенов и органилгалогенидов с красным фосфором в присутствии сверхоснований; 2) исследовать малоизученные процессы нуклеофильного (и радикально-нуклеофильного) замещения галогена в галогенаренах и галогенгетаренах фосфид- и полифосфиданионами, генерируемыми из элементного фосфора и сверхсильных оснований; 3) развить химию радикального, нуклеофильного и некаталитического присоединения доступных (синтезируемых, в первую очередь, на основе элементного фосфора) первичных и вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к $C=C$, $C\equiv C$ и $C=O$ связям; 4) использовать синтетический потенциал полученных фосфорорганических соединений в дизайне новых металлокомплексов и металлокластеров.

Со всеми перечисленными задачами Владимир Анатольевич успешно справился. Найденные им решения имеют высочайший научный уровень и квалифицируются как крупное научное достижение в химии фосфорорганических соединений, включая сферы их практических приложений. В результате проведенного исследования реакция Трофимова-Гусаровой (взаимодействие элементного фосфора, или генерируемого из него фосфина, с электрофилами в сверхосновных системах) получила дальнейшее логическое развитие. Автором были получены ранее неизвестные или труднодоступные фосфины, фосфинхалькогениды, фосфиновые и фосфоновые кислоты, представляющие собой ценные и высоко-реакционноспособные реагенты для органического синтеза, а также востребованные в качестве лигандов в дизайне новых металлокомплексов.

Впервые в эту реакцию введены замещенные виниларены (4-*трет*-бутилстирол, 4-метоксистирола, 4-хлорстирола), аллилбензолы, галогенарены (фтор-, хлор- и бромбензолы, фтор-, хлор- и бромнафталины, фтор-, хлор- и бромантрацены), гетарилгалогениды (2-хлорпиридин), алкил-, аллил- и арил(гетарил)метилгалогениды (бензилхлорид, 4-

винилбензилхлорид, 1-нафтилметилхлорид, 2-пиколилхлорид). Впервые разработан удобный, экологически приемлемый, селективный метод синтеза трифенилфосфина из красного фосфора и галогенбензолов в присутствии сверхсильных оснований. Показано, что в реакции токсичный ГМФТА может быть заменен на *N*-метилпирролидон, что открывает реальные перспективы для промышленной реализации этой важной реакции.

Автором предложен одnoreакторный метод синтеза трис(арилэтил)фосфинсульфидов с использованием трехкомпонентной реакции арилэтенос с красным фосфором и элементарной серой, протекающей в суспензии КОН/ДМСО при микроволновом содействии. Также путем прямого фосфорилирования красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (эстрагол, метилэвгенолы) в системе КОН/ДМСО разработан удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот. Впервые показана принципиальная возможность успешного использования доступного 2-хлорпиридина (вместо 2-бромпиридина) в реакции с триадой красный фосфор/КОН/ДМСО для эффективного синтеза трис(2-пиридил)фосфина – востребованного триподального пинцетного лиганда. Обнаружено, что фуллерен C_{60} фосфинируется фосфином (генерируемым из красного фосфора и водного КОН) в условиях радикального инициирования, образуя олигофуллерены, содержащие фрагменты фосфиновых и фосфоновых кислот. Открыта некаталитическая реакция присоединения вторичных фосфинов к фуллерену C_{60} , протекающая в условиях микроволнового облучения, приводя к моноаддуктам.

Крупным синтетическим достижением работы служит систематическое исследование взаимодействия первичных и вторичных фосфинов с винильной группой при гетероатоме (винилсульфиды, винилселениды, дивинилсульфид, *N*-винилпирролы) в условиях радикального инициирования. Показано, что в результате реакции региоселективно образуются циклические 1,4-тиафосфинаны или линейные моно- или дифосфины, соответственно. Найден общий метод синтеза разветвленных тетраденатных три- и тетраподальных фосфинов и фосфинхалькогенидов, которые синтезированы исчерпывающим региоселективным присоединением вторичных фосфинов и их халькогенидов к трис(4-винилбензил)фосфиноксиду и тетравиниловому эфиру пентаэритрита в свободнорадикальных условиях.

В результате проведенного исследования получены новые данные о стереоселективном взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами в присутствии сильных оснований (КОН/ДМСО, КОН/ТГФ), приводящее к образованию третичных 1,2-диаддуктов. Впервые реализовано стереоселективное селенофосфинилирование

ароматических ацетиленов вторичными фосфинселенидами в свободнорадикальных условиях, продуктами которого служат моноаддукты антиМарковниковского типа. На основе некаталитической реакции вторичных фосфинхалькогенидов с 4- и 5-пиразолкарбальдегидами разработан эффективный атом-экономный метод синтеза халькогенофосфорилгидроксиметилзамещенных пиразолов.

Исследованы различные сферы практических приложений синтезированных фосфорорганических соединений. Предложен простой и универсальный способ конструирования мульти-ядерных кластеров меди(I) и цинка(II), а также комплексов металлов 12, 13 и 15 групп на основе диселенофосфинатов аммония, полученных путем взаимодействия вторичных фосфинов, элементного селена и аминов или аммиака. С использованием три(1-нафтил)фосфина получены комплексы меди(I) и палладия(II), способных катализировать реакцию Соногаширы. Показано, что некоторые из полученных фосфорорганических соединений (трибензилфосфиноксид, три(1-нафтилметил)фосфиноксид, трис(4-винилбензил)фосфиноксид и его полимеры и сополимеры, аллил-пропенильная смесь фосфиноксидов) способны выступать в качестве эффективных антипиренов для ПВХ пластизолов. Кроме того, они способны обеспечивать обогащение сульфидных медно-никелевых руд, а также выступать в качестве экстрагентов благородных (Au, Ag, Pd, Pt, Ru) и токсичных металлов (Cd, Hg).

В целом, работа Куимова Владимира Анатольевича вносит крупный вклад в развитие представлений о взаимодействии органических соединений, относящихся к различным классам, с элементарным фосфором в сверхосновных средах. Автором открыты новые, атом-экономные подходы к труднодоступным органическим и элементоорганическим соединениям, детально проработаны оптимальные условия проведения реакций, выявлены разнообразные сферы практических приложений фосфорорганических соединений. Исследование Владимира Анатольевича, несомненно, представляет интерес для широкого круга специалистов.

Результаты исследования изложены Куимовым Владимиром Анатольевичем в диссертационной работе, насчитывающей 603 страницы и состоящей из введения (5 стр.), обсуждения результатов (4 главы, 303 стр.) и экспериментальной части (109 стр.). Библиографический список состоит из 1710 наименований, оформленных по требованиям ГОСТ 7.0.11-2011. Отметим, что диссертационная работа имеет не традиционную структуру. В ней, к сожалению, отсутствует литературный обзор, наличие которого необходимо в работах такого масштаба и уровня.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов; вместе с тем, в качестве недостатка следует

отметить применение бытовой микроволновой печи. Все полученные соединения охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектров, масс-спектров (в том числе масс-спектров высокого разрешения). В то же время, без каких-либо объяснений автор приводит несколько элементных анализов с расхождением по содержанию углерода между найденным и рассчитанным значениями, существенно превышающим допустимое.

Автором проделана обширная синтетическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Обобщающие выводы содержательны и передают суть полученных в ходе исследования результатов. По материалам работы опубликовано 50 статей в ведущих зарубежных и отечественных журналах, 1 патент, а также тезисы 16 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Помимо отмеченных выше, по диссертации Куимова В.А. возникли следующие вопросы и замечания:

1. Автором разработан эффективный синтез алкилфосфоновых кислот, предполагающий проведение реакции между красным фосфором и первичными алкилбромидами в условиях «мицеллярного/межфазного/сверхосновного» катализа. Со вторичными алкилбромидами выходы соответствующих алкилфосфоновых кислот были низкими. Рассуждая о причинах падения выходов целевых продуктов автор пишет следующее: “связано со стерическими препятствиями, в основном наблюдается гидролиз или дегидрогалогенирование” и ниже – “разветвленные объемные заместители препятствуют включению изоалкилбромидов в сферу мицелл.” Существуют ли экспериментальные данные, подтверждающие последнее, или это только предположение? Можно ли более четко сформулировать причинно-следственные связи, опираясь на классические представления о механизмах взаимодействия алкилгалогенидов с нуклеофилами? Имеется еще один, связанный с этим разделом вопрос. Есть ли данные экспериментов, подтверждающие, что “в насыщенном водном растворе КОН молекулы СТАВ должны образовывать наноразмерные (40–100 нм) сферические мицеллы”?
2. Реакции фосфорилирования 2-хлорметилпиридина и 2-хлорпиридина элементарным фосфором протекают в присутствии гидроксида калия и приводят к образованию, соответственно, трис(2-пиридилметил)фосфинооксида или трис(2-пиридил)фосфина. Почему в реакции фосфорилирования 2-хлорпиридина участвуют только фосфид-

анионы, а с 2-хлорметилпиридином – фосфинит-анионы? Что, по мнению автора можно предпринять, чтобы направить реакцию 2-хлорпиридина по пути взаимодействия с фосфинит-анионами, а 2-хлорметилпиридина – с фосфид-анионами? Что дает использование гидроксидов лития и цезия в этих процессах?

3. Эксперименты показали, что 1-фторнафталин, взаимодействуя с красным фосфором, дает соответствующий триарилфосфин с большим выходом, чем 2-фторнафталин. Автор видит в этом противоречие, поскольку, по его мнению, атом фтора в 1-фторнафталине “защищен наиболее стерически”. Вместе с тем, приведенные выходы фосфинов 67% для 1-фторпроизводного и 60% для 2-фторпроизводного близки. Вопрос: сколько раз проводились эксперименты, и каков разброс полученных выходов? Что дает небольшое (10-15%) увеличение или уменьшение времени реакции, варьирование температуры? Почему в реакции с трифторметилзамещенным фторбензолом не образуется ожидаемый триарилфосфин, и что служит продуктом или продуктами этой реакции?
4. Автором получен обширный материал о путях синтеза фосфорорганических соединений с использованием элементного фосфора в суперосновных средах. Уникальны в совокупности данные о том, какие электрофилы предпочитают реагировать с фосфид-анионом, а какие с фосфинит-анионом. Достаточно ли этих данных, чтобы сделать обобщения, и можно ли на их основе прогнозировать пути взаимодействия органических соединений с красным фосфором? В любом случае такие обобщения крайне важны в такой масштабной работе.
5. В диссертационной работе довольно часто встречаются орфографические ошибки, жаргонные выражения, а также косноязычные формулировки.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не умаляют значимость диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования. Полученные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте органической химии УНЦ РАН (г. Уфа), Институте органического синтеза УрО РАН (г. Екатеринбург), Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте физической органической химии Ростова-на-Дону, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (Казань) и в других организациях.

Представленную работу Куимова Владимира Анатольевича “Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора” можно квалифицировать как крупное научное достижение в химии фосфорорганических соединений и смежных областей, имеющей высокий прикладной потенциал. По своему объему, уровню, актуальности темы, научной и практической значимости полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения рецензируемая работа является научно-квалификационной и, безусловно, соответствует требованиям п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней” от 24 сентября 2013 г. № 842, а Куимов Владимир Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 08.00.03 – химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертационную работу обсужден на научном семинаре Лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (протокол № 1 от 08.06.2021).

Отзыв подготовил

Исполняющий обязанности заместителя директора по научной работе, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук



Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец