

УТВЕРЖДАЮ:

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН



Иванов А.В.

марта 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

о диссертации Куимова Владимира Анатольевича,

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация «Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора» выполнена в лаборатории структурных исследований ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Куимов Владимир Анатольевич работал в должности старшего научного сотрудника в лаборатории непредельных гетероатомных соединений ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

В 2003 г. окончил химический факультет ФГБОУ ВПО "Иркутский государственный университет" по специальности "химия".

В 2006 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему: "Разработка методов активации элементного фосфора: синтез фосфорорганических соединений" в Совете по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.052.01 при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ВЫПИСКА

из протокола №150 от 19 марта 2021 г. заседания специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: 25 (из 28-ти) членов специализированной секции Учёного совета (д.х.н. – 10, к.х.н. – 15).

СЛУШАЛИ: доклад по диссертационной работе Куимова Владимира Анатольевича на тему «Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора».

В ОБСУЖДЕНИИ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПРИНЯЛИ УЧАСТИЕ: Д.х.н., профессор Потапов В.А.; д.х.н. профессор Шаинян Б.А.;

д.х.н. профессор Гусарова Н.К.; д.х.н. Розенцвейг И.Б.; д.х.н. Рулев А.Ю.; к.х.н. Доронина Е.П.; к.х.н. Мареев А.В.

РЕЦЕНЗЕНТЫ: д.х.н., Паршина Лидия Никифоровна (в.н.с. лаборатории непредельных гетероатомных соединений ФГБУН ИрИХ СО РАН); д.х.н. Лазарева Наталья Фёдоровна (в.н.с. лаборатории элементоорганических соединений ФГБУН ИрИХ СО РАН).

Рецензии положительные.

В процессе обсуждения диссертационной работы были заданы следующие ВОПРОСЫ:

Д.х.н., профессор Потапов В.А.: Каким образом доказан механизм $S_{RN}1$ для одной из реакций? 43 слайд: Как объяснить селективное образование цис-изомера в реакции радикального присоединения? Пробовали проводить эту реакцию в присутствии оснований? Некоторые реакции идут по анионному пути, некоторые по анион-радикальному. Каким образом вы делаете дифференциацию, т. е. вывод о предполагаемом механизме?

К.х.н. Мареев А.В.: Какая новая фундаментальная информация получена? Каковы границы применимости у вашего метода? 19 слайд: Как объясняется изменение реакционной способности в ряду арилгалогенидов в реакции нуклеофильного замещения? Как поведут себя ацетилены и алкилгалогениды в реакциях с элементным фосфором в суперосновной среде? Пробовали осуществить реакции алкилгалогенидов с красным фосфором в суперосновной среде, а не в условиях межфазного катализа? Слайд 11: Чем объясняется снижение реакционной способности 4-метоксистирола? Каково ваше представление о воздействии микроволнового излучения в ваших реакциях? Контролировали ли температуру при использовании микроволн?

Д.х.н., профессор Шаинян Б.А.: Слайд 21: Здесь показано образование 2-ух продуктов нафтиловых изомерных фосфинов, а ниже приведены рентгеновские структуры, но уже окисленных форм серой и кислородом. Можете прокомментировать это разночтение?

К.х.н. Доронина Е.П.: Слайд 38: Получали ли вы сами дифенилфосфин, который вводился в реакцию с фуллереном? Чем-нибудь отличается протекание образования Csp^2-P и Csp^3-P связи? С какой целью вы приводите только лямда максимальная для одного соединения? Какова природа этого перехода? Изучали ли люминесценцию в комплексах с палладием? Как связаны с вашей темой сelenофосфитные и сelenофосфатные соединения? Доказаны ли связи Cu-Cu в структуре Cu8? Какая у них длина?

Д.х.н., Розенцвейг И.Б.: 19 слайд: Каковы роль растворителя и его влияние? 7 слайд: Есть ли какие противоречия, когда вы говорите, что изменяете сверхосновность путем добавления воды или когда связываете воду? Возможно ли добавлять вместо воды спирт? Может ли быть здесь одноЗлектронный перенос? Слайд 19: Вы встречали еще где-нибудь такой особый способ нагрева? Повысится ли выход продукта, получаемого в ДМФА при увеличении продолжительности реакции?

Д.х.н. Рулев А.Ю.: Вы приводили факты того, что при тепловом шоке реакция протекает селективнее. Обычно мы привыкли, что понижение температуры способствует повышению селективности процесса. У вас получается наоборот. Почему?

В процессе обсуждения диссертационной работы были высказаны следующие ЗАМЕЧАНИЯ:

Д.х.н., профессор Шаинян Б.А.: В названии диссертации можно отразить не только методы синтеза на основе элементного фосфора, но и весь широкий ряд получаемых соединений, в том числе металлокомплексов.

Д.х.н. Паршина Л.Н.: Следует скорректировать фразу о перспективах использования нетоксичного и дешевого N-метилпирролидона вместо токсичного ГМФТА для промышленного применения. Следует привести точное количество вводимой в реакцию воды на протяжении всей диссертации.

Д.х.н. Лазарева Н.Ф.: Следует скорректировать главный вывод с более четким определением фундаментальности, так как разработаны новые методы, которые позволяют выйти на новые технологии.

По итогам обсуждения диссертации «Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора» принято следующее ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Актуальность работы. Фосфорорганические соединения (ФОС) находят широкое применение как перспективные лиганды для получения металлокомплексных катализаторов, материалы для микроэлектроники, когерентной и нелинейной оптики, антиприрены, экстрагенты редкоземельных и трансурановых элементов, флотореагенты, эмульгаторы, высокореакционноспособные 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 разрабатываются новые. Традиционные способы получения ФОС основаны на токсичных хлоридах фосфора и не отвечают современным экологическим требованиям. В связи с этим синтезы на основе элементного фосфора привлекают в последние десятилетия особое внимание исследователей. Среди успешных работ в этой области следует отметить исследования академика О.Г. Синяшина и профессора M. Peruzzini, которые разработали оригинальные электрохимические и каталитические методы активации белого фосфора.

Ранее под руководством академика Б. А. Трофимова была открыта реакция прямого фосфорилирования электрофилов (электрофильные алкены, ацетилены, органические галогениды) элементным фосфором (или генерируемым из него фосфином) в присутствии сверхсильных оснований, приводящая к образованию связей углерод-фосфор и синтезу фосфорорганических соединений. Настоящая работа является логическим продолжением исследований активации элементного фосфора сильными основаниями и посвящена развитию химии фосфинов, фосфинхалькогенидов,

фосфиновых и фосфоновых кислот на основе элементного фосфора и сверхсильных оснований.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с планами НИР ИрИХ СО РАН по теме: «Развитие методологии органического и элементоорганического 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, 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_а (2011-2013), 12-03-31097_мол_а (2012-2013), 15-03-01257а (2015-2017), 15-03-05591а (2015-2017), 17-03-00739а (2017-2019).

Цель работы: разработка и развитие удобных подходов к формированию связи углерод-фосфор и синтез ФОС на основе реакций элементного фосфора с электрофилами в присутствии сверхсильных оснований.

При этом решались следующие задачи:

- Проанализировать и принципиально дополнить данные о реакции виниларенов и органилгалогенидов с элементным фосфором в присутствии сверхоснований;
- Исследовать малоизученные процессы нуклеофильного (и радикально-нуклеофильного) замещения галогена в галогенаренах и галогенгетаренах фосфид- и полифосфид-анионами, генерируемыми из элементного фосфора и сверхсильных оснований;
- Развить химию радикального, нуклеофильного и некatalитического присоединения доступных (синтезируемых, в первую очередь, на основе элементного фосфора) первичных и вторичных фосфинов и фосфинхалькогенидов к C=C, C≡C и C=O связям;
- Использовать синтетический потенциал полученных фосфорорганических соединений в дизайне новых металлокомплексов и металлокластеров.

Научная новизна и практическая значимость работы. Реакция Трофимова-Гусаровой (взаимодействие элементного фосфора, или генерируемого из него фосфина, с электрофилами в сверхосновных системах) получила дальнейшее логическое развитие. Впервые в эту реакцию введены замещенные виниларены (4-*трем*-бутилстирол, 4-метоксистирол, 4-хлорстирол), 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). В результате разработаны (и развиты) эффективные и селективные методы синтеза ранее неизвестных или труднодоступных вторичных и третичных фосфинов и фосфинхалькогенидов, а также фосфиновых и фосфоновых кислот.

Впервые разработан удобный, экологически приемлемый, селективный метод синтеза трифенилфосфина из красного фосфора и галогенбензолов в присутствии сверхсильных оснований. Показано, что использование нетоксичного и дешевого N-метилпирролидона вместо токсичного и дорогого ГМФТА создает реальные перспективы для промышленной реализации этой важной реакции.

Реализована трехкомпонентная реакция между арилэтенами, красным фосфором и элементной серой, протекающая в суспензии KOH/DMSO при микроволновом содействии; в результате разработан однореакторный метод синтеза трис(арилэтил)фосфинсульфидов.

На основе прямого фосфорилирования красным фосфором аллилметокси- и аллилдиметоксибензолов, в том числе, природных (эстрагол, метилэвгенолы) в системе KOH/DMSO получил развитие удобный бесхлорный метод синтеза ранее неизвестных функциональных 1-метил-2-(метоксиарил)этилфосфиновых кислот.

Показана принципиальная возможность успешного использования доступного 2-хлорпиридина (вместо 2-бромпиридина) в реакции с триадой красный фосфор/KOH/DMSO для эффективного синтеза трис(2-пиридинил)фосфина – востребованного триподального пинцетного лиганда.

Впервые показано, что фуллерен C₆₀ фосфинируется фосфином (генерируемым из красного фосфора и водного KOH) в условиях радикального инициирования, образуя олигофуллерены, содержащие фрагменты фосфиновых и фосфоновых кислот. Открыта некатализическая реакция присоединения вторичных фосфинов к фуллерену C₆₀, протекающая в условиях микроволнового облучения, приводя к моноаддуктам.

Систематически изучено взаимодействие первичных и вторичных фосфинов с винильной группой при гетероатоме (винилсульфиды, винилселениды, дивинилсульфид, N-винилпирролы) в условиях радикального инициирования. При этом региоселективно образуются циклические 1,4-тирафосфинаны или линейные моно- или дифосфины, соответственно.

Найден общий метод синтеза разветвленных тетрадентатных 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.

Получены новые данные о стереоселективном взаимодействии вторичных фосфинхалькогенидов с ацетиленами в присутствии сильных оснований (KOH/DMSO, KOH/TGF). В результате чего образуются третичные 1,2-диаддукты. Впервые реализовано стереоселективное селенофосфинирование ароматических ацетиленов вторичными фосфинселенидами в

свободнорадикальных условиях, приводя к моноаддуктам анти-Марковниковского строения.

На основе некатализитической реакции вторичных фосфинхалькогенидов с 4- и 5-пиразолкарбальдегидами разработан эффективный атом-экономный метод синтеза халькогенофосфорилгидроксиметилзамещенных пиразолов.

Разработан простой и универсальный способ конструирования 8-ядерных кластеров меди(I) и цинка(II), а также комплексов металлов 12, 13 и 15 групп на основе диселенофосфинатов аммония (синтезированы из вторичных фосфинов, элементного селена и аминов или амиака).

На основе три(1-нафтил)фосфина получены комплексы меди(I) и палладия(II), которые являются катализаторами реакции Соногаширы.

Развит новый, эффективный, экологичный и удобный метод получения ранее неизвестных или труднодоступных фосфинов, фосфинхалькогенидов, фосфиновых и фосфоновых кислот, которые используются как реакционноспособные строительные блоки и лиганды для дизайна новых металлокомплексов.

Некоторые ФОС зарекомендовали себя в качестве отличных антипаренов для ПВХ пластизолей (трибензилфосфиноксид, три(1-нафтилметил)фосфиноксид, трис(4-винилбензил)фофиноксид и его полимеры и сополимеры, аллил-пропенильная смесь фосфиноксидов), реагенты-интенсификаторы при обогащении сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения и экстрагенты благородных (Au, Ag, Pd, Pt, Ru) и токсичных металлов (Cd, Hg). Новые фосфороганические экстрагенты (трис(2-фенилэтил)фосфиноксид и -фосфинсульфид или их смесь) являются перспективными для внедрения в практику аналитической химии для селективного отделения и концентрирования благородных металлов, в том числе, находящихся в реальных геологических матрицах.

Результаты этих исследований были отмечены Премией Международной академической издательской компании “Наука/Интерпериодика” как лучшие публикации в журналах РАН за 2007 год, Премией им. академика В. А. Коптюга (2008 г.) и поддержаны грантом Президента РФ для молодых ученых МК-629.2010.3.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечена использованием современных подходов к направленному синтезу целевых фосфороганических соединений, а также к их анализу. Для доказательства строения синтезированных соединений использованы методы мультиядерной спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se , ^{15}N) и рентгеноструктурного анализа.

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач исследования, разработке методов синтеза описанных соединений, анализе литературы, обсуждении и обобщении всех полученных результатов, формулировании научных положений и выводов, которые выносятся на защиту.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 50 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 16 докладов, представленных на всероссийских и международных конференциях.

Материалы диссертационной работы полно изложены в работах, опубликованных соискателем.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертация отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертация Куимова В.А., представленная на соискание ученой степени доктора химических наук, **соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, химические науки**. В диссертации разрабатывается и развивается новое научное направление, связанное с активацией элементного фосфора (в первую очередь, нетоксичного и негорючего красного фосфора) сверхсильными основаниями и введением в элементоорганический синтез реакционноспособных полифосфид- и полифосфинит-анионов для формирования связи углерод-фосфор. Это вносит существенный вклад в развитие химии фосфорорганических соединений и обогащает ее удобными, эффективными, препаративными и экологически приемлемыми методами синтеза востребованных органических фосфинов, фосфиноксидов, фосфиновых и фосфоновых кислот.

Диссертация «Новые методы синтеза фосфорорганических соединений на основе элементного фосфора» Куимова Владимира Анатольевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений в диссертационном совете Д 003.052.01 при ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Заключение принято на заседании специализированной секции "Химия элементоорганических соединений" Учёного совета ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Результаты голосования: "за" – 25, "против" – нет, "воздержалось" – нет.
Протокол № 150 от 19 марта 2021 г.

Председатель специализированной секции
"Химия элементоорганических соединений"
Учёного совета Иркутского института химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН
д.х.н., профессор, заведующий лабораторией
халькогенорганических соединений
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Потапов В.А.

Секретарь специализированной секции
к.х.н., старший научный сотрудник
лаборатории функциональных полимеров
ФГБУН ИрИХ СО РАН



Болгова Ю.И.