

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шамукаева Вадима Анатольевич  
«Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с  
трифенилфосфином»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Любое открытие какого-либо нового явления в хорошо известном процессе вызывает интерес. Примером такого процесса является частичное восстановление нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора. Данный процесс является широко известным методом синтеза нитренов, которые являются высокоактивными интермедиатами – азотистыми аналогами карбенов. Факт открытия хемилюминесценции в процессе взаимодействия арилнитрозосоединений с трифенилфосфином, безусловно, имеет неоспоримую научную новизну.

Изучение арилнитренов, из-за их высокой нестойкости, проводилось в основном с помощью таких сложных методов как матричная изоляция и флеш-фотолиз. В представленной работе автор не только предлагает и подтверждает механизм образования эмиттера хемилюминесценции, но и предлагает на его основе абсолютно новый метод изучения реакционной способности арилнитренов. С учетом вышесказанного диссертационная работа Шамукаева Вадима Анатольевича, посвященная хемилюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином обладает несомненной **научной актуальностью и значимостью** с учетом перспектив применения нового, относительно простого экспериментально, метода изучения арилнитренов.

Диссертационная работа изложена на 98 страницах исследованием и состоит из введения, литературного обзора, методической части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературных источников (104 наименования), содержит 21 таблицу, 42 рисунка и 6 схемы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В литературном обзоре (глава 1) собраны сведения о строении и реакционной способности нитренов. Приводится анализ современного состояния знаний о химии арилнитренов и методов их изучения. Литературный обзор основывается на достаточном количестве современных литературных источников, в том числе и за последние пять лет. В завершении литературного обзора приводятся доводы в пользу разработки новых методов исследования реакционной способности арилнитренов. Литературный обзор грамотно структурирован и проанализирован.

В главе 2 «Методическая часть» приводятся описания методик проведения экспериментов и квантовохимических расчетов. Следует отметить применением соискателем экспериментально сложных, но при этом надежных экспериментальных методов, что обеспечивает **достоверность** полученных данных.

В главе 3 «Обсуждение результатов» соискатель приводит описание хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии трифенилфосфина с нитрозобензолом (и его *para*-производными). Сравняются интенсивности и константы скорости затухания хемилюминесценции в реакции нитрозобензола, *para*-метоксинитрозобензола и *para*-нитронитрозобензола с трифенилфосфином. На основе полученных данных флюоресцентного анализа автор делает предположение о возможном эмиттере излучения. В ходе дальнейшего изложения приводятся результаты квантовохимических расчетов, которые подтверждают выдвинутое предположение. Большое внимание уделяется объяснению отсутствия эмиттера излучения в продуктах реакции при проведении процесса в присутствии кислорода. Автор проводит неопровержимые доказательства того, что образующееся вещество-эмиттер с высокой скоростью расходуется в процессе взаимодействия его с соответствующим *транс*-арилнитрозооксидом. На основании уравнения

зависимости интенсивности хемиллюминесценции от концентрации реагирующих веществ соискатель предлагает новый метод изучения реакционной способности арилнитренов (на примере фенилнитрена и *пара*-метоксиарилнитрена), что несет в себе высокую **теоретическую и практическую значимость**. В конце главы приводится практический пример применения знаний, полученных новым методом, для подбора наиболее оптимальных условий проведения синтеза. Дополнительно, была продемонстрирована возможность изучения кинетики взаимодействия *пара*-замещенных триарилфосфинов с нитрозобензолом путем изучения кинетики затухания хемиллюминесценции. Данные факты подтверждает **практическую значимость** представленной работы.

Диссертационная работа В.А. Шамукаева дает полное представление о проделанной теоретической и экспериментальной работе соискателя. Она написана хорошим языком с четкими и ясными формулировками. Основные положения и выводы являются четко сформулированными и полностью отражают суть представленной диссертации.

#### **Замечания по работе:**

1. Выносить закономерности в «Основные положения, выносимые на защиту» не стоило, тем более, что в пункте 3 защищается само кинетическое уравнение
2. В работе схемы реакций изображены в разной стилистике, что несколько снижает визуальное впечатление от работы. Пример: схема 1.3 и рисунок 1.4.
3. В литературном обзоре соискатель упоминает цепной процесс окисления в реакции взаимодействия арилнитрозосоединений и трифенилфосфина, который описывает словесно. Было бы нагляднее изобразить данный процесс в виде схемы.
4. В разделе 3.3 на стр. 48 приводятся данные об экспериментах с добавлением тетраметилэтилена. В работе никак не комментируется

добавление этого вещества. Не понятно, какую цель преследовал соискатель, проводя данные эксперименты.

5. В разделе 3.7 приведены данные о скорости расходования трансформы *пара*-метоксифенилнитрозооксида, однако в работе никак не описаны детали эксперимента: длина волны поглощения, температура и т.д.
6. В целом работа имеет несколько сжатый объем (98 страниц). Многие факты выложены слишком лапидарно. По содержанию диссертации складывается впечатление, что была проделана большая и комплексная экспериментальная работа, с привлечением различных инструментов исследования. Соискатель мог, за счет увеличения объема диссертации, более детально описать различные аспекты своей работы.

Следует отметить, что общее впечатление и достоинства представленной диссертационной работы не могут быть обесценены приведенными выше замечаниями. Сделанные замечания не могут поставить под сомнение положения, выносимые на защиту. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание диссертации. По теме диссертации опубликованы 6 научных работ, в том числе 3 из которых включены в базы данных Web of Science и Scopus, и тезисы восьми докладов на конференциях.

#### Заключение:

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертация Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой дано решение важной актуальной задачи в области физической химии – создание нового метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов, основанного на хемилюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с

триарилфосфинами. Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Шамукаев Вадим Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент: Плисс Евгений Моисеевич, доктор химических наук (1.4.14 – Кинетика и катализ), профессор (1.4.4 – Физическая химия).  
Директор института фундаментальной и прикладной химии.

E-mail:pliss@uniyar.ac.ru; тел.: +79109785564.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова» (ФГБОУ ВО ЯрГУ им. Демидова).

150003, г. Ярославль, ул. Советская, д.14. +7(4852)79-77-02; e-mail: rectorat@uniyar.ac.ru; <https://www.uniyar.ac.ru>

28.10.2021

Плисс Е.М.

Личную подпись Е.М. Плисса заверяю.

Начальник  
управления кадровой политики  
и социальной работы



Леванов В.В  
v.levanov@uniyar.ac.ru