

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность темы диссертационной работы

Реакции ароматических нитрозосоединений с органическими фосфинами и фосфитами в присутствии кислорода являются удобным нефотолитическим способом генерации фенилнитренов и ароматических нитрозооксидов. Ароматические нитрены, в свою очередь, нашли применение в синтезе различных гетероциклических соединений, фармацевтических веществ, красителей и др. Значительный интерес вызывают продукты взаимодействия ароматических нитренов с кислородом – нитрозооксиды, *цис*-изомеры которых способны вступать в реакции внутримолекулярной изомеризации с разрушением ароматического кольца. Данные реакции открывают дополнительные возможности для использования ароматических нитрозооксидов, представляя, по сути дела, новый способ получения отдельных классов органических соединений.

Высокая реакционная способность ароматических нитренов и нитрозооксидов создает определенные трудности для исследований механизмов названных реакций. Это, в свою очередь, требует разработок и применения новых экспериментальных методик. В этой связи диссертационная работа Шамукаева В.А., посвященная изучению кинетики реакции ароматических нитрозобензолов с фосфинами и разработке метода исследования реакционной способности ароматических нитрозосоединений и нитренов на основе обнаруженного явления хемилюминесценции, является безусловно актуальной и важной с учетом перспектив возможного применения исследуемых реакций.

Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа Шамукаева В.А. достаточно компактна – изложена на 98 страницах, содержит 21 таблицу, 42 рисунка и 6 схем. Структура диссертации традиционная. В главе 1 проведен анализ литературных данных по взаимодействию нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора, детально рассмотрена химия нитренов (описаны электронные структуры нитренов, особенности спектрального обнаружения, кинетические закономерности реакций расширения цикла). Литературный обзор завершается заключением, в котором обобщены результаты анализа литературы и отмечена перспективность предлагаемого автором «хемилюминесцентного метода» для измерения бимолекулярных констант скорости взаимодействия триплетного нитрена с нитрозосоединениями и трифенилфосфином.

Глава 2 (Методическая часть) представляет собой описание используемых в работе реагентов и растворителей, методик их очистки, методик проведения экспериментов, квантово-химических расчетов и анализа получаемых продуктов.

Глава 3 (Обсуждение результатов) построена следующим образом. Сначала приведены данные по взаимодействию нитрозобензолов с трифенилфосфином в присутствии кислорода, по хемиллюминесценции, сопровождающей данный процесс, рассмотрены закономерности изменений интенсивностей свечения. Далее описаны результаты, позволившие определить эмиттеры хемиллюминесценции и предложить механизм их образования. Завершающая часть работы посвящена обоснованию «хемиллюминесцентного метода» и его применению для расчета констант скорости взаимодействия триплетных фенилнитренов с трифенилфосфином и нитрозосоединениями.

Диссертацию завершают заключение, выводы, список сокращений и список используемой литературы. Список литературы насчитывает 104 наименования, большинство из которых являются зарубежными публикациями.

Научная новизна и практическая ценность работы

На основании проведенных исследований был получен ряд важных научных результатов:

1. В оппонируемой работе обнаружена (впервые!) хемиллюминесценция в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином. На основании набора экспериментальных результатов, полученных разными методами исследования (хемиллюминесценция, флуоресцентный анализ, ВЭЖХ), и квантово-химических расчетов Шамукаеву В.А. удалось определить эмиттеры хемиллюминесценции – триарилфосфинимины, а также установить реакцию «трифенилфосфин + триплетные арилнитрены», приводящую к образованию данных эмиттеров.
2. Методом хемиллюминесценции изучена кинетика реакций нитрозобензолов с трифенилфосфином и его замещенными – трис(4-метоксифенил)-, трис(4-метилфенил)- и трис(4-фторфенил)фосфинами, определены количественные параметры (константы скорости, предэкспоненциальные множители, энергии активации), которые расширяют кинетическую базу данных исследуемых реакций. Обнаружено, что активационные параметры реакций нитрозобензола с трифенил-, трис(4-метилфенил)- или трис(4-фторфенил)фосфинами, найденные двумя методами (хемиллюминесценция и кинетическая спектрофотометрия) совпадают в пределах погрешности их определения. Данный факт подтверждает корректность кинетического анализа предложенной в оппонируемой работе схемы.
3. Научный интерес представляют константы скорости реакций взаимодействия триплетных арилнитренов с трифенилфосфином и нитрозосоединениями. Они могут найти

применение в качестве справочных данных.

4. В практическом отношении весьма интересным и важным представляется разработка нового, основанного на хемилюминесценции, метода исследования реакционной способности триплетных фенилнитренов по отношению к трифенилфосфину, ароматическим нитрозосоединениям и кислороду. Особенность данного метода заключается в возможности его применения для изучения реакционной способности триплетных фенилнитренов с другими субстратами. Таким образом, предложенный в работе Шамукаева В.А. «хемилюминесцентный метод» имеет хороший потенциал для его использования в будущем.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Основными методами, используемыми в оппонируемой работе, являлись хемилюминесценция, которую отличают высокая чувствительность и информативность, и достаточно надежный метод импульсного фотолиза со скоростной спектрофотометрической регистрацией. Для анализа продуктов был использован набор высокоточных методов, таких как флуоресцентный анализ, ВЭЖХ и ЯМР (^1H , ^{13}C) спектроскопия. Для выявления стадии, ведущей к образованию эмиттеров хемилюминесценции, были проведены расчеты тепловых эффектов реакций с использованием современных методов квантовой химии. Поэтому считаю, что полученные в диссертации Шамукаева В.А. результаты являются достоверными, а основные положения и выводы диссертации – научно обоснованными.

Достоверность полученных результатов находит подтверждение и в хорошем их соответствии с литературными данными о строении и свойствах триплетных фенилнитренов и ароматических нитрозосоединений.

Публикации и автореферат

По теме диссертации Шамукаева В.А. опубликовано 6 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, из которых 3 статьи включены в базы данных Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов докладов в сборниках материалов конференций. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

Замечания по работе

1. На стр. 11 автореферата при обсуждении рис. 4 автор пишет: «Найдено, что линейная зависимость максимальной интенсивности хемилюминесценции (ХЛ) от концентрации нитрозосоединения наблюдается только в области малых значений концентраций: при увеличении концентрации нитрозосоединения величина I_{max} выходит на постоянный

- уровень». В диссертации этот рисунок приведен на стр. 63 под номером 3.22. Во-первых, из трех представленных на данном рисунке нитрозосоединений нарушение линейности наблюдается только для одного соединения (*n*-нитронитрозобензола), для двух остальных никаких нарушений нет. Во-вторых, о выходе на постоянный уровень единственной зависимости свидетельствуют всего 2 точки, которые, к тому же, расположены не на одном уровне величины I_{max} (здесь, в принципе, можно допустить и наличие экстремума?!). Кстати, о тенденции «к выходу максимальной интенсивности ХЛ на постоянный уровень» говорится и при обсуждении рис. 3.9 (стр. 51) диссертации (при этом последний вывод сделан автором на основе экспериментальной зависимости, состоящей всего лишь из 3 точек!). Полагаю, что при формулировании заключений автору следовало бы опираться на экспериментальные зависимости с большим количеством точек.
2. В диссертации и автореферате автор неоднократно опускал ссылки на литературу. Приведу примеры: 1) В табл. 1 автореферата (стр. 10) и табл. 3.1 диссертации (стр. 44) приведены для сравнения константы скорости взаимодействия нитрозосоединений с трифенилфосфином, найденные в работе и определенные в литературе (k_{lum}). Однако сами ссылки на литературу опущены – они отсутствуют как в автореферате, так и в диссертации. 2) На стр. 40 диссертации автор пишет: «Указанное приближение использовалось ранее в работе, где оно показало высокую предсказательную способность». Какой работе? Ссылка отсутствует.
 3. Работа Шамукаева В.А. – работа физико-химическая и поэтому все экспериментально измеряемые параметры следовало бы приводить с указанием погрешностей их определения. К сожалению, в обобщающей табл. 1 автореферата (стр. 10) и табл. 3.1 диссертации (стр. 44), где представлен существенный набор параметров (в т. ч. констант скорости), погрешности их определения не указаны.
 4. На стр. 47-48 диссертации описаны опыты, характеризующие влияние концентрации нитрозобензола на интенсивность хемиллюминесценции в реакции с трифенилфосфином при добавлении тетраметилэтилена на воздухе. Однако ничего не сказано о том, с какой целью эти опыты (с добавками тетраметилэтилена) были сделаны и к каким выводам они привели?

Однако указанные замечания не носят принципиального характера и не ставят под сомнение полученные результаты и выводы диссертации.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Шамукаева В.А. «Хемиллюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином»

представляет собой научно-квалификационную работу, в которой обнаружена хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином, на основе которой разработан метод определения констант скорости взаимодействия активных интермедиатов – триплетных арилнитренов – с трифенилфосфином, нитрозосоединениями и другими органическими субстратами. Представленная работа по своей актуальности и важности полученных научных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 24.09.2013 г., с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021 г., а ее автор Шамукаев Вадим Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент:

Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет» (БашГУ). E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 9177319344.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»; 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70; e-mail: rector@bsunet.ru; www.bashedu.ru.

«27» 10 2021 г.

Подпись Зимина Ю.С. заверяю:
Ученый секретарь БашГУ,



Баимова С.Р.

«27» 10 2021 г.