

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора Федерального
государственного бюджетного

учреждения науки Института проблем
химической физики Российской
академии наук



Д.х.н.  Бадамшина Э.Р.

 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу ШАМУКАЕВА ВАДИМА АНАТОЛЬЕВИЧА «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рассмотрев и обсудив диссертационную работу Шамукаева В.А. «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином», отмечаем следующее:

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Шамукаева В.А. посвящена изучению открытой автором хемилюминесценции в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином и разработке основанного на этом явлении нового метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов. Изучение высокорекционноспособных короткоживущих интермедиатов, таких как нитрены, обычно наталкивается на серьезные экспериментальные затруднения. Учитывая сказанное, описанная в диссертационной работе разработка относительно простого метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов, несомненно, представляется актуальной задачей.

Представленная работа соответствует п.п. 7, 8, 9 и 10 паспорта специальности «Физическая химия»: «макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», «динамика элементарного акта при химических превращениях», «элементарные реакции с участием активных частиц» и «связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 98 страницах, содержит 21 таблицу, 42 рисунка и 6 схем. Список библиографических источников включает 104 наименования.

В литературном обзоре представлен анализ развития и современное состояние исследований в области химии арилнитренов, а также методы изучения их реакционной способности. Литературный обзор содержит достаточное количество ссылок на литературные источники и включает ряд ссылок на публикации последних пяти лет. На основании литературных данных обосновывается актуальность разработки новых методов исследования фенилнитренов.

В методической части приведены ссылки на методы синтеза и очистки использованных в работе веществ. Детально описываются установки для изучения хемилюминесценции и импульсного фотолиза. Кратко описаны методики флуоресцентного и хроматографического анализов, и методика проведения квантовохимических расчетов.

В главе «Обсуждение результатов» описывается явление хемилюминесценции при взаимодействии трифенилфосфина с нитрозобензолом и его *para*-метокси и *para*-нитро производными. Представлены обнаруженные зависимости интенсивности хемилюминесценции от начальной концентрации реагирующих веществ и результаты флуоресцентного анализа веществ, способных выступать в качестве эмиттеров излучения. На основании проведенных исследований выдвигается возможный механизм образования эмиттера хемилюминесценции, который подтверждается представленными в работе результатами квантовохимических расчетов. На основании выводов о механизме образования эмиттера излучения автором предложен метод изучения реакционной способности триплетного фенилнитрена по отношению к соответствующему ему нитрозосоединению. Предложенный метод был также использован для изучения реакционной способности *para*-метоксиарилнитрена по отношению к трифенилфосфину. Полученные при этом кинетические данные использованы автором для оптимизации условий органического синтеза.

Выводы сформулированы четко и полностью отражают полученные результаты. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Научная новизна и значимость работы

Результаты, полученные в диссертационной работе, обладают всеми признаками научной новизны, а именно:

- Открыта хемилюминесценция в реакции нитрозобензола и его *para*-метокси- и *para*-нитропроизводных с трифенилфосфином.

- Установлена природа эмиттера хемилюминесценции и предложен механизм его образования, подтвержденный результатами флуоресцентного анализа и квантовохимическими расчетами.

- Разработан новый метод исследования реакционной способности триплетных арилнитренов. С использованием этого метода впервые получены кинетические параметры взаимодействия триплетных фенилнитрена и *para*-метоксиарилнитрена с соответствующими им нитрозосоединениями, а также *para*-метоксиарилнитрена с трифенилфосфином в ацетонитриле.

- Показана возможность определения количественных кинетических параметров реакции нитрозобензола с *para*-замещенными триарилфосфинами по данным о кинетике затухания хемилюминесценции в этой реакции.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении закономерностей хемилюминесценции в реакции нитрозобензолов с трифенилфосфином экспериментальными и теоретическими методами. Практическая значимость состоит в разработке нового хемилюминесцентного метода изучения реакционной способности нитрозобензолов и соответствующих триплетных фенилнитренов

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов

Работа Шамукаева В.А. выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается использованием современных надежных методов исследования и квантовохимического моделирования. Также важно, что экспериментальные данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу и хорошо согласуются с предложенным механизмом. Высокая достоверность полученных результатов о реакционной способности триплетных фенилнитренов также подтверждена соискателем в разделе 3.10 «Использование нового метода для оптимизации условий органического синтеза».

Полученные результаты опубликованы в 6 научных журналах, рекомендованных ВАК, а также прошли апробацию на 8 научно-практических конференциях разного

уровня.

С результатами работы целесообразно ознакомить следующие организации: Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КНЦ РАН.

Замечания

Следует высказать некоторые *замечания по работе*:

1. В названии работы не отражен тот факт, что автором был также разработан и апробирован новый оригинальный метод изучения реакционной активности арилнитренов, что имеет не меньшую научную новизну и значимость.
2. В литературном обзоре следовало бы уделить больше внимания не фотохимическим, а термическим методам генерирования арилнитренов, поскольку реакция нитрозосоединений с соединениями трехвалентного фосфора является процессом, происходящим без воздействия излучения.
3. В заключении литературного обзора следовало бы более подробно остановиться на упомянутом цепном процессе окисления трифенилфосфина.
4. В экспериментальной части не представлены методики синтеза используемых реагентов, а даны лишь ссылки на методики синтеза таких классов соединений. Автору следовало бы более детально описать методики, так как синтез веществ является неотъемлемой частью любого химического исследования.
5. В разделе 3.3 «Зависимости начальной интенсивности хемилюминесценции от концентрации реагирующих веществ и кислорода в реакциях нитрозобензолов с трифенилфосфином» таблицы и графики дублируют друг друга. Количество таблиц можно было сократить, объединив несколько однотипных таблиц в одну большую.
6. В разделе 3.7 «Анализ продуктов взаимодействия *n*-метоксинитрозобензола с трифенилфосфином методом ВЭЖХ» приведена константа скорости взаимодействия *para*-метоксифенилнитрозооксида (транс форма) с *N*-(трифенилфосфоранилиден)-4-метоксианилином, но не указана температура опытов.

Указанные недостатки и сделанные на их основе замечания носят частный характер и не снижают научную значимость работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Шамукаева Вадима Анатольевича «Хемилюминесценция в реакции ароматических нитрозосоединений с трифенилфосфином» посвящена описанию обнаруженного автором явления хемилюминесценции при взаимодействиях арилнитрозосоединений с трифенилфосфином. Несомненно, это имеет высокую научную ценность. Помимо этого, в работе предложен и апробирован новый достаточно простой метод изучения реакционной способности триплетных арилнитренов. Эти объекты являются высокореакционноспособными короткоживущими частицами, для изучения которых ранее применялись только очень сложные экспериментальные методики, такие как матричная низкотемпературная изоляция в инертных газах, лазерный импульсный фотолиз и подобные им. Представленные в работе результаты вносят вклад в выяснение детальных механизмов реакций, базирующихся на химии нитронов и нитрозооксидов.

Диссертационная работа Шамукаева Вадима Анатольевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по созданию нового метода изучения реакционной способности триплетных арилнитренов, основанного на явлении хемилюминесценции в реакции трифенилфосфина с нитрозобензолом и его *пара*-производных, что является важным для развития современной физической химии. Представленная работа отвечает требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021 г., а ее автор Шамукаев Вадим Анатольевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании секции № 2 Ученого совета ИПХФ РАН (отдел Кинетики и катализа) 26 октября 2021 г. (протокол № 9 от 26 октября 2021 г.), присутствовали 23 чел.

Варламов Владимир Трофимович, доктор химических наук (специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ), зав. лабораторией радикальных жидкофазных реакций ИПХФ РАН. E-mail: varlamov@icp.ac.ru; тел.: 8(49652)27889.

Я, Варламов Владимир Трофимович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

26.10.2021

Куликов Александр Васильевич, доктор физико-математических наук (специальность 03.00.02 – Биофизика), профессор (специальность 02.00.04 – Физическая химия), главный научный сотрудник, заведующий группой ЭПР-спектроскопии макромолекул ИПХФ РАН. E-mail: kulav@icp.ac.ru; тел.: 8(49652)21719.

Я, Куликов Александр Васильевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

26.10.2021

Куликов / Куликов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук» (ИПХФ РАН)
142432, г. Черноголовка, Московская обл., просп. Акад. Семенова, д.1. 8(49652)24474;
E-mail: office@icp.ac.ru, www.icp.ac.ru.

Подписи Варламова В.Т. и Куликова А.В. заверяю.

Зав. канцелярией ИПХФ РАН

26. 10.2021



СОБСТВЕННОРУЧНУЮ ПОДПИСЬ

СОТРУДНИКА

УДОСТОВЕРЯЮ

СОТРУДНИК

КАНЦЕЛЯРИИ

Варламова В.Т.
Куликов А.В.
[Signature]