

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гальперина Вадима Евгеньевича «ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ 3а,6а,-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ – ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НОВОГО КЛАССА АННЕЛИРОВАННЫХ ДИАЗАФОСФОЛОВ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Химия фосфолов привлекает значительное внимание исследователей в связи с их необычной структурой, в которой электроноизбыточная *цис*-диеновая π -система связана с атомом фосфора. Благодаря такой структуре фосфолы могут вести себя как классические двухэлектронные донорные лиганды либо координироваться за счет циклической диеновой системы, тем самым демонстрировать уникальные координационные свойства. Другим аспектом применения фосфолов является возможность их использования в качестве «строительных блоков» для синтеза органических π -сопряженных полимерных материалов, имеющих большой потенциал применения в электронных и оптоэлектронных устройствах. Предлагаемый в качестве объекта исследования дициклогексан-аннелированный 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапентален (ДДП) относится к классу аннелированных диазафосфолов, обладающих уникальной структурой, предполагающей необычные химические свойства, поэтому данная работа актуальна с точки зрения фундаментальной науки (поиск новых полифункциональных лигандов, изучение реакционной способности нового класса соединений), и прикладной науки (комплексы для гомогенного катализа, строительные блоки для π -сопряженных полимерных материалов, нелинейно-оптические полимеры).

Целью данной работы являлось изучение химических свойств аннелированного 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена и его производных в реакциях присоединения, замещения, окисления-восстановления; определение особенностей строения и гипервалентного взаимодействия N-P в производных DDP.

Работа производит очень хорошее впечатление и отличается своей многоплановостью: она охватывает широкий спектр вопросов о реакционной способности 3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталена и его производных. Автором изучено его взаимодействие с органилгалоидами, обладающими разными электронными и стерическими свойствами, приводящее к продуктам 1,1- и 1,4-присоединения; продемонстрирована способность ДДП стабилизировать карбены за счет образования соответствующих аддуктов и присоединять о-бензохинон; а также восстанавливать хлорфосфины с образованием ди-, пентафосфинов и красного фосфора в зависимости от исходного хлорпроизводного. Кроме того, изучены реакции транслидирования бензилидентрифенилфосфорана с 1,4-дихлор-3а,6а-диаза-1,4-дифосфапенталеном.

Полученные научные результаты являются новыми, и, безусловно, имеют практическую значимость. Диссертационная работа Гальперина В.Е. выполнена на высоком

теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования, поэтому полученные результаты и сделанные выводы являются *достоверными и обоснованными*. Особое впечатление производит объем выполненной сложной экспериментальной работы, требующий высочайшей квалификации, учитывая высокую реакционную способность соединений и их сложное динамическое поведение.

В то же время к работе имеются отдельные замечания:

1. Поскольку работа носит преимущественно синтетический характер, стоило несколько более подробно привести основные характеристики продуктов реакции, в частности выходы продуктов реакций и их соотношения, особенно в тех случаях, когда их образуется несколько; устойчивость и т.д. Кроме того, в некоторых случаях непонятна стехиометрия и другие продукты реакции (схемы 7, 8 – в виде чего «ушел» метилен и CF_2)
2. Из автореферата непонятно, выделено ли соединение 13 в чистом виде и что из себя представляет
3. Автор достаточно вольно оперирует длинами связей Р-С для объяснения одинарного или двойного характера связей без дополнительных доказательств. Так, на стр. 15 он говорит о связи 1.752 Å как о двойной, тогда как в таблице 1, стр. 18, те же значения подаются как соответствующие одинарной. Учитывая динамически подвижные системы, образующиеся в результате реакций, во многих случаях для охарактеризации соединений в растворах и понимания происходящих процессов стоило привлечь метод ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C и ^{15}N , которые позволили бы также установить гибридизацию атомов углерода и азота.
4. Несколько странной кажется глава «влияние электронных свойств заместителя R_2C на структурные особенности R_2C – «аддуктов» DDP и природу Р-Н-связывания», поскольку приведенные в ней выводы основаны на данных квантово-химических расчетов (кроме одного соединения, для которого выполнен РСА), проведенных не диссертантом, а его руководителем, как упомянуто в пункте «личный вклад автора».

Автору не удалось избежать неудачных выражений и опечаток, однако все приведенные замечания не являются существенными и не снижают ценности работы, представляющей собой целенаправленное, важное и очень интересное исследование, имеющее большое фундаментальное и практическое значение. Представленная диссертационная работа по своей актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для элементоорганической

химии, а её автор Гальперин Вадим Евгеньевич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН

кандидат химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, доцент

Мусина Эльвира Ильгизовна

30.11.2018
Россия, Республика Татарстан, 420088,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8,
тел.: (843) 273-48-93
e-mail: elli@iopc.ru



Подпись	<u>Мусина Эльвира Ильгизовна</u>
Заверяю	<u>Мусина Эльвира Ильгизовна</u>
<u>"30" ноября 2018 г.</u>	