

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертацию ВОЛКОВА ПАВЛА  
АНАТОЛЬЕВИЧА «Исследования в пограничной области химии  
фосфора, гетероциклических соединений и ацетилена: новые  
направления», представленной на соискание ученой степени доктора  
химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических  
соединений**

Разработка принципиально новых химических реакций и создание на их основе методов получения новых перспективных в практическом и теоретическом отношениях соединений всегда представляют несомненную актуальность исследований в любой области химии. Для бурно развивающейся фосфорорганической химии это особенно важно. Приятно отметить, что рецензируемая диссертация Волкова П.А. полностью соответствует отмеченным двум критериям – разработке новых типов реакций и методов синтеза «красиво» и «полезно» функционализированных новых фосфорорганических соединений. Кроме того, диссертация надежно подкрепляет связь химии фосфора с химией ацетилена и химией гетероциклических соединений.

Актуальность исследований подтверждается поддержкой данной работы Российской фондом фундаментальных исследований (5 грантов), фондом поддержки молодых ученых и фондами государственной поддержки ведущих научных школ (5 грантов).

Ключевыми реагентами в работе Волкова П.А. являются ставшие доступными благодаря в основном исследованиям Иркутских ученых под руководством академика Б.А. Трофимова вторичные фосфинхалькогениды. Молекулы этих соединений уже сами по себе уникальны. Эта уникальность определяется наличием атома водорода при фосфинхалькогенидном фрагменте и, что не менее важно, наличием халькогена, от природы которого может зависеть реакционная способность соединений.

В работе систематически исследованы реакции присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам и кетонам, их окислительного кросс-сочетания с соединениями, содержащими подвижные атомы водорода при гетероатоме, а также трехкомпонентные реакции с участием электронодефицитных ацетиленов и пиридинсодержащих систем. Важно отметить, что реакция присоединения была впервые успешно реализована в некатализитических условиях и без растворителя.

На основе окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов разработаны методы синтеза новых производных

халькогенфосфиновых кислот – перспективных реагентов для получения лекарственных препаратов и экстрагентов тяжелых металлов. С использованием бифункциональных производных – аминоспиртов и аминофенолов показана хемоселективность кросс-сочетания, различающегося направленностью: аминоспирты дают соединения со свободными гидроксильными группами, тогда как аминофенолы – со свободными аминогруппами. Впервые возможность протекания реакций кросс-сочетания показана без использования основания.

Особого внимания заслуживает разработанная трехкомпонентная стереоконтролируемая реакция вторичных фосфинхалькогенидов, активированных ацетиленов и гетероциклических систем пиридинового типа. Исследованы важнейшие направления этой реакции, приводящей либо к дигидропиридиновым структурам, либо к продуктам  $S_N^HAr$  процессов, определяющих принципиально новый путь нуклеофильного замещения атомов водорода в ароматических системах.

Все исследованные реакции, как правило, приводят к важным фосфорорганическим соединениям, перспективным в практическом отношении. С фармакологической точки зрения особенно перспективны соединения, содержащие пиридиновый цикл.

Структура всех синтезированных соединений надежно доказана совокупностью физико-химических методов исследования (мультиядерная спектроскопия ЯМР, РСА, ИК спектроскопия). Для доказательства образования радикалов в ходе реакций надежно использована спектроскопия ЭПР. Все это подтверждает высокую достоверность полученных результатов.

Материал диссертации представлен в пяти статьях первого квартиля (всего опубликовано 45 статей) и апробирован на 11 конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные научные работы полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация написана хорошим научным языком, логично построена, в ней четко изложены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы. В материалах диссертации трудно было найти какие-либо замечания. По главе 4 (экспериментальная часть) и по списку литературы (489 позиций) никакие замечания не обнаружены. По первым трем главам все-таки можно высказать ряд вопросов и замечаний.

1. Для пиридинов, конденсированных с бензольными кольцами (хинолин, изохинолин, акридин), автор употребляет название «пиридиноиды», насколько это оправдано? В таком случае бензотиофены следует называть «тиофеноиды», а индол – «тиурролоидом»! Возможно, термин

- «пиридиноиды» соответствует шестичленным аналогам пиридина с атомами фосфора, мышьяка и т.д.
2. Стр. 12. Фраза «уже найдены прекурсоры, обладающие различной активностью» не совсем удачна. Если выявлена активность у соединения, то это уже не прекурсор.
  3. На стр. 24 вылез номер аддукта **13**. Не было номеров **1-12** и вдруг – **13** без схемы.
  4. Присоединение вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам (раздел 1.2.2) и кетонам (раздел 1.2.3) автор называет «клик»- присоединением. Однако если для альдегидов оно протекает за несколько мин (максимум 5 час, схемы 1.10 и 1.11), то для кетонов – доходит до 22-24 час (схема 1.13). Насколько такую реакцию можно назвать «клик»-присоединением?
  5. Схема 1.14. Как может частичный положительный заряд на атоме фосфора предопределять его атаку на частично положительный атом углерода карбонильной группы с формированием переходного состояния **A**?
  6. Схема 2.42. Как доказано, какой гидроксил во флавоне вступает в реакцию?
  7. Как образуется ангидрид на схеме 2.55?
  8. Чему отвечает мольное соотношение соединений **1:3** в табл. 2.1 (стр. 108)? Оба эти соединения относятся к фосфинхалькогенидам.
  9. В реакции 3.11 (стр. 130) действительно образуется Е-изомер, но как это согласуется с правилом транс-нуклеофильного присоединения к ацетиленам с образованием цис-аддуктов? Тем более, что на стр. 168 говорится об образовании Z-изомера как кинетически контролируемого продукта.
  10. Как образуется и что представляет собой комплекс дибромида меди с изохинолиний катионом? (схема 3.47, стр. 170).
  11. Стр. 182. Неудачная фраза: *химические сдвиги изомеров*.
  12. Стр. 205. В названии соединений **6, 238, 239** «этил» нельзя скобкой отделять от «пиридила».

Указанные замечания не снижают ценности полученных результатов.

Подводя итог отзыву, можно уверенно констатировать, что Волковым П.А. представлена законченная научно-квалификационная работа, в которой решена важная научная проблема в области элементоорганической химии, имеющая важное теоретическое и практическое значение для развития данного направления. Материал диссертации отвечает требованиям,

изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. Волков П.А. достоин присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.8 –химия элементоорганических соединений.

07.02.2022 года

Официальный оппонент:

Профессор кафедры «Техносферная

безопасность»

ФГБОУ ВО Иркутский государственный

университет путей сообщения,

доктор химических наук (02.00.08)

доцент

Наталья Владимировна Руссавская

ул. Чернышевского, 15,

Иркутск, 664074

тел. 8-908-63-97-59

e-mail: rusnatali64@yandex.ru

