

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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

В настоящее время современная химия развивается в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка новых методов получения практически востребованных фосфорорганических соединений (ФОС). Поэтому поиск новых синтетических подходов, позволяющих достаточно просто формировать связи углерод-фосфор, остается важной задачей химии ФОС. Особая роль при решении данной задачи отводится исследованию реакций с участием элементного (белого) фосфора в качестве исходного реагента, использование которого позволяет заменить классические методы получения ФОС, базирующиеся на «хлорных» технологиях, на процессы, отвечающие принципам «зеленой» химии.

Диссертационная работа Волкова Павла Анатольевича посвящена получению новых фундаментальных знаний в пограничной области, где пересекаются химия фосфора, химия гетероциклических соединений и химия ацетилена. Такой симбиоз открывает новые пути синтеза практически значимых функциональных ФОС на основе вторичных фосфинхалькогенидов, включая процессы с участием пиридиноидов и производных ацетилена.

Главное внимание автора удалено развитию удобных подходов к синтезу новых представителей функциональных пиридилисодержащих третичных фосфинхалькогенидов с реакционноспособными гидроксильными заместителями, которые базируются на некатализитическом атом-экономном присоединении вторичных фосфинхалькогенидов к функциональным альдегидам и кетонам, эффективность которого определяется строением исходных субстратов. При этом П.А. Волковым показана возможность проведения этих процессов в отсутствии растворителя. В работе предложены методы получения новых производных халькогенофосфиновых кислот на основе окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с протонодонорными соединениями (амины, спирты, тиолы) в системе $\text{CCl}_4/\text{Et}_3\text{N}$ (реакции типа Атертона-Тодда). При этом показана возможность протекания этих реакций в отсутствие основания. В ходе проведенного исследования автору удалось экспериментально реализовать оригинальную трехкомпонентную реакцию между вторичными фосфинхалькогенидами, пиридиноидами и электронодефицитными ацетilenами, позволяющую получать новые производные дигидропиридиноидов и халькогенофосфорилипирдиноидов. На основе полученных теоретических и экспериментальных данных была создана стратегия синтеза халькогенофосфорилдигидро- и тетрагидропиридиноидов на основе некатализитического присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к хинолинам, изохинолинам и акридину.

Таким образом, автором разработаны новые некатализитические реакции получения ФОС, содержащих С-Р связи, среди которых следует выделить ранее неизвестные или труднодоступные третичные фосфинхалькогениды и функциональные производные фосфиновых кислот, что позволило значительно расширить химию вторичных фосфинхалькогенидов.

Экспериментальный материал, изложенный в автореферате, представлен грамотно и излагается хорошим научным языком, что свидетельствует о высокой квалификации диссертанта. Полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в международных журналах в виде 45 научных статей, 5 из которых в журналах, относящихся к журналам первого квартиля. Полученные результаты были представлены химической общественности в качестве 11 устных докладов на различных всероссийских и международных конференциях.

В качестве незначительных замечаний можно отметить следующие: 1) Было бы неплохо при описании известных процессов привести соответствующие ссылки на литературные источники. 2) Желательно конкретизировать понятие "элементный фосфор", так как данный элемент может находиться в нескольких аллотропных модификациях, принципиально отличающихся по своей реакционной способности. 3) В отдельных схемах, например схема 9 на стр. 11, не совсем четко дано обозначение заместителей, что соответственно, не дает представления о природе аминов, используемых в реакциях.

Следует отметить, что упомянутые замечания не могут повлиять на общее положительное впечатление о проделанной диссидентом научной работе и сделанные выводы. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа, представленная Волковым Павлом Анатольевичем на соискание ученой степени доктора химических наук, отвечает требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в последней редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, и заслуживает высокой оценки.

Руководитель научного направления «Химия»
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр РАН»,
академик РАН

О.Г. Синяшин

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией металлоорганических
и координационных соединений
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
д.х.н., профессор РАН

Д.Г. Яхваров

