

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.165.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИРКУТСКОГО ИНСТИТУТА ХИМИИ ИМ. А.Е. ФАВОРСКОГО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИРХ СО РАН)
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 01 марта 2022 г. № 1

О присуждении **Волкову Павлу Анатольевичу**, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация "Исследования в пограничной области химии фосфора, гетероциклических соединений и ацетиленов: новые направления" по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений принята к защите 24 ноября 2021 г., протокол № 17 диссертационным советом 24.1.165.01 (Д 003.052.01) на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; приказ о создании совета № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Волков Павел Анатольевич, 1985 года рождения. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук "Синтез и свойства фосфинхалькогенидов с пиридиновыми циклами" защитил в 2010 году в диссертационном совете 24.1.165.01 (Д 003.052.01), созданном на базе ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; работает в должности ведущего научного сотрудника в лаборатории неперехватных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории неперехватных гетероатомных соединений в ФГБУН Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Официальные оппоненты:

1. Руссавская Наталья Владимировна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО "Иркутский государственный университет путей сообщения", кафедра техносферной безопасности, профессор;
2. Зибарев Андрей Викторович, доктор химических наук, ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, лаборатория гетероциклических соединений, заведующий лабораторией;
3. Верещагина Яна Александровна, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, кафедра физической химии, профессор.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН в своем положительном заключении, подписанном Василевским Сергеем Францевичем, доктором химических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории магнитных явлений, указала, что разработка новых методов формирования связи углерод-фосфор остается одной из **актуальных** и важных задач элементоорганической химии, поскольку органические производные фосфора находят широкое применение как лиганды для дизайна металлокомплексов различного назначения, эффективные экстрагенты редких, благородных металлов и трансурановых элементов, антипирены, прекурсоры лекарственных средств и строительные блоки для органического синтеза. На их основе активно создаются также материалы для микро- и нанoeлектроники, когерентной и нелинейной оптики. В работе систематически изучены

реакции вторичных фосфинхалькогенидов с различными альдегидами и кетонами, с соединениями, содержащими HN-, HO- и HS-группы (кросс-сочетание типа Атертона-Тодда), а также трехкомпонентные реакции между вторичными фосфинхалькогенидами, пиридиноидами и электронодефицитными ацетиленами; в результате предложены технологически реальные методы синтеза новых представителей третичных фосфинхалькогенидов и производных фосфиновых кислот. Полученные результаты достоверны, обладают несомненной **научной новизной**. Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. Вопросы касаются уточнения причины различной региоселективности трехкомпонентных реакций вторичных фосфинхалькогенидов с пиридинами и электрофильными ацетиленами, участия эфиров ацетиленкарбоновых кислот в реакциях селенирования вторичными фосфинселенидами, винилирования электронодефицитными ацетиленами α -гидроксифосфинсульфидов и фосфинселенидов, а также возможности снятия ацетальной защиты в продуктах кросс-сочетания диацетон-D-глюкозы с вторичными фосфинхалькогенидами.

Диссертационная работа по своей новизне, актуальности, научной и практической значимости является научно-квалификационной работой, вносящей существенный вклад в химию фосфорорганических соединений, а также в химию гетероциклических соединений и ацетиленов и представляющей значительный теоретический и практический интерес, и полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям.

Соискатель имеет 61 опубликованную работу, в том числе по теме диссертации 56 работ; из них **44 опубликовано в рецензируемых научных изданиях** (1 статья в "Chem. Commun.", 4 стр.; 1 статья в "Org. Lett.", 4 стр.; 2 статьи в "J. Org. Chem.", 9 и 14 стр.; 1 статья в "Org. Biomol. Chem.", 10 стр.; 1 статья в "New J. of Chem.", 14 стр.; 5 статей в "Synthesis" 1 по 12 стр., 1 по 9 стр., 2 по 7 стр., 1 по 5 стр.; 7 статей в "Tetrahedron Lett.", 1 по 5 стр., 4 по 3 стр., 2 по 4 стр.; 2 статьи в "J. Organomet. Chem.", 6 и 7 стр.; 3 статьи в "Heteroatom Chem.", 4, 6 и 7 стр.; 1 статья в "J. Sulfur Chem.", 11 стр.; 2 статьи в "Mendeleev Commun.", 3 и 2 стр.; 2 статьи в "ЖОрХ", 5 и 4 стр.; 11 статей в "ЖОХ", 3 по 7 стр., 1 по 6 стр., 2 по 3 стр., 1 по 5 стр., 4 по 4 стр.; 2 статьи в "ХГС", 4 и 7 стр.; 2 статьи в "Известия АН. Сер. хим." по 4 стр.; 1 статья в "ДАН", 5 стр.), **1 статья** в журнале из перечня ВАК (Бутлеровские сообщения, 7 стр.). Вклад автора в эти работы заключается в его непосредственном участии в планировании и выполнении экспериментальных работ, интерпретации полученных результатов и написании публикаций; интересы соавторов не затронуты. Публикации посвящены получению фундаментальной информации в пограничной области химии фосфора, гетероциклических соединений и ацетилена, а также синтезу востребованных функциональных фосфорорганических соединений на основе доступных вторичных фосфинхалькогенидов, в том числе, с участием пиридиноидов и ацетиленов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Trofimov, B. A. Metal-free site selective cross-coupling of pyridines with secondary phosphine chalcogenides using acylacetylenes as oxidants / B. A. Trofimov, P. A. Volkov, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, N. I. Ivanova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, O. N. Chupakhin // Chem. Commun. – 2018. – V. 54. – P. 3371-3374.
2. Volkov, P. A. Catalyst-free phosphorylation of acridine with secondary phosphine chalcogenides: Nucleophilic addition vs S_N^H Ar reaction / P. A. Volkov, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, N. I. Ivanova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov // Org. Lett. – 2018. – V. 20. – P. 7388-7391.

3. Trofimov, B. A. Acetylene-Triggered Reductive Incorporation of Phosphine Chalcogenides into a Quinoline Scaffold: Toward S_N^H Ar Reaction / B. A. Trofimov, P. A. Volkov, K. O. Khrapova, A. A. Telezhkin, N. I. Ivanova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova, A. M. Belogolova, A. B. Trofimov // J. Org. Chem. – 2019. – V. 84. – P. 6244-6257.
4. Trofimov, B. A. Catalyst-Free Double CH-Functionalization of Quinolines with Phosphine Oxides via Two S_N^H Ar Reaction Sequences / B. A. Trofimov, P. A. Volkov, A. A. Telezhkin, K. O. Khrapova, N. I. Ivanova, A. I. Albanov, N. K. Gusarova // J. Org. Chem. – 2020. – V. 85. – P. 4927-4936.
5. Khrapova, K. O. Oxidative cross-coupling of secondary phosphine chalcogenides with amino alcohols and aminophenols: aspects of the reaction chemoselectivity / Khrapova K. O., Telezhkin A. A., Volkov P. A., Larina L. I., Pavlov D. V., Gusarova N. K., Trofimov B. A. // Org. Biomol. Chem. – 2021. – V. 19. – P. 5098-5107.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от академика Сияшина О.Г. и д.х.н., проф. РАН Яхварова Д.Г. (КНЦ РАН), академика Ананикова В.П. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН), академика Овчаренко В.И. и д.х.н. Третьякова Е.В. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН), чл.-корр. РАН Салахутдинова Н.Ф. (НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), д.х.н., проф. Баловой И.А. (Институт химии СПбГУ), д.х.н., проф. Васильева А.В. (СПбГЛТУ), д.х.н. Вербицкого Е.В. (ИОС УрО РАН).

В отзывах отмечается, что диссертационная работа, охватывающая три концептуальных направления органического синтеза – химию фосфорсодержащих соединений, химию гетероциклов и химию алкинов – является цельным исследованием, каждое направление в котором взаимосвязано с остальными, выводя конечные результаты на принципиально новый уровень. В результате проделанной работы получены и охарактеризованы целые серии новых полифункциональных органических веществ и различных гетероциклов, многие из которых обладают важными перспективными практически значимыми свойствами. Отмечаются достижения в области изучения процессов нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H Ar-реакций) в производных пиридинов под действием *P*-нуклеофилов в присутствии ацетиленов. Впервые продемонстрирована возможность участия ацетиленов в S_N^H Ar-реакциях не в качестве нуклеофильного агента, а как триггера (реагента-инициатора) и внутреннего окислителя промежуточного δ_n -аддукта.

Замечания и вопросы носят уточняющий характер и касаются схемы протекания винилфосфорилирования пиридиноидов системой вторичные фосфинхалькогениды/электронодефицитные ацетилены, перспективы применения получаемых соединений как потенциальных прекурсоров лекарственных препаратов, аллотропной формы используемого элементного фосфора.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их несомненной компетентностью в области химии органических и элементоорганических соединений, в частности, химии фосфорорганических соединений и азотсодержащих гетероциклов, подтверждаемой соответствующими публикациями. Выбор ведущей организации обосновывается ее широкой известностью достижениями в области органической химии, способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- получена новая общая фундаментальная информация, и созданы новые научные направления в пограничной области химии фосфора, халькогенов, гетероциклических соединений и ацетилена;

- разработаны оригинальные некаталитические реакции вторичных фосфинхалькогенидов с пиридиноидами и электронодефицитными ацетиленами, приводящие в зависимости от строения исходных реагентов и экспериментальных условий к образованию большого класса фосфорилированных пиридиноидов;
- показано, что вторичные фосфинхалькогениды реагируют с пиридинами и ацил- или ацилфенилацетиленами региоселективно, приводя к образованию 4-халькогенофосфорилпиридинов; на основе этих реакций обнаружен новый тип нуклеофильного замещения атома водорода в гетероароматическом кольце;
- получена фундаментальная информация об использовании вторичных фосфинселенидов в качестве селенирующих агентов для синтеза функциональных бис(2-ацилвинил)селенидов;
- установлено, что фосфорилирование хинолинов и акридина вторичными фосфинхалькогенидами протекает как в присутствии, так и в отсутствие электронодефицитных ацетиленов с образованием 2,4-бис(диорганилфосфорил)-1,2,3,4-тетрагидрохинолинов и 9-халькогенофосфорил-9,10-дигидроакридинов, которые под действием внешнего окислителя превращаются в ароматические 2,4-бис(диорганилфосфорил)хинолины и 9-фосфорилакридины (продукты $S_N^H Ar$ реакции);
- осуществлена реакция количественного клик-присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к альдегидам и кетонам в некаталитических условиях и без растворителя, позволяющая легко получать третичные фосфинхалькогениды с НО-группой, способной к дальнейшим превращениям;
- реализованы реакции окислительного кросс-сочетания вторичных фосфинхалькогенидов с различными по природе и строению соединениями, содержащими HN-, HO- и HS-функции, в системе CCl_4/Et_3N , и на их основе разработаны удобные методы синтеза ранее неизвестных производных халькогенофосфиновых кислот, в том числе, с гетероциклическими фрагментами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- получены новые данные о применении синтетической концепции 1,3(4)-диполярных цвиттер-ионных интермедиатов в реакциях функционализации пиридиноидов системой вторичный фосфинхалькогенид/электронодефицитный ацетилен;
- впервые установлено, что электронодефицитные ацетилены могут выступать в качестве комбинированных реагентов-инициаторов (триггеров) и окислителей в $S_N^H Ar$ реакциях пиридиноидов с Р-центрированными нуклеофилами;
- на основании данных ЭПР спектроскопии предложена новая схема окислительного кросс-сочетания между вторичными фосфинхалькогенидами и HN-, HO- и HS-соединениями с участием одноэлектронного переноса.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- разработаны простые, эффективные и экологически приемлемые методы синтеза труднодоступных или неизвестных функциональных фосфинхалькогенидов и производных халькогенофосфиновых кислот, содержащих, в большинстве случаев, фармакофорные гетероциклические фрагменты;
- на основе оригинальных реакций окислительного кросс-сочетания между вторичными фосфинхалькогенидами, пиридиноидами и электронодефицитными ацетиленами создана общая стратегия синтеза фосфорилированных пиридиноидов с редким сочетанием функциональных групп;
- разработанные способы получения фосфорорганических соединений базируются на доступных и дешевых промышленных исходных реагентах и осуществляются в

условиях, отвечающих требованиям "зеленой химии", без использования токсичных и опасных галогенидов фосфора;

- намечены контуры практического применения синтезированных фосфорилированных пиридиноидов в качестве прекурсоров биологически активных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ использовалось сертифицированное оборудование, результаты хорошо воспроизводятся;

- теоретические заключения построены на проверяемых данных и согласуются с известными фактами;

- идея базируется на обобщении передового опыта, работа является продолжением систематических исследований по разработке методов синтеза практически полезных, в том числе, содержащих пиридиноидные фрагменты, фосфорорганических соединений на основе оригинальных реакций с участием вторичных фосфинхалькогенидов, синтезируемых из элементного фосфора и электрофилов в присутствии сильных оснований;

- для доказательства структуры и исследования строения синтезированных соединений использованы современные методы исследования: ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se и ^{15}N ЯМР-спектроскопия (в том числе, 2D методики), УФ, ИК, ЭПР спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, которые позволяют надежно доказать строение веществ.

Личный вклад соискателя состоит в определении направления исследований, непосредственном выполнении экспериментальных работ, участии в планировании экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обсуждении спектральных данных, подготовке и написании публикаций и формулировке выводов.

Соискатель Волков П.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы, согласился с критическими замечаниями.

На заседании 01 марта 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Волкову П.А. ученую степень доктора химических наук за внесение существенного вклада в химию элементоорганических соединений в ходе изучения синтетического потенциала вторичных фосфинхалькогенидов в оригинальных трехкомпонентных реакциях с пиридиноидами и электронодефицитными ацетиленами, процессах окислительного кросс-сочетания с соединениями, содержащими HN-, HO- и HS-группы (реакции типа Атертона-Тодда), а также процессах некаталитического нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации (1.4.8. Химия элементоорганических соединений, химические науки), участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., доц.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.



Розенцвейг Игорь Борисович

Арбузова Светлана Николаевна

03.03.2022 г.