

Отзыв

на автореферат диссертации **Виноградова Дмитрия Сергеевича**
**«Фосфониевые илиды как инструмент синтетического дизайна новых классов
гетероциклических соединений»**,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа Виноградова Д.С. посвящена исследованию перспективного с точки зрения структурного дизайна, но крайне мало изученного класса элементоорганических соединений – смешанных фосфониевых илидов, и включает разработку методов их синтеза и изучение реакций гетероциклизации на их основе.

Первая часть работы является продолжением систематических исследований, проводившихся под руководством Н.С.Зефирова в области синтеза смешанных фосфониево-иодониевых илидов и посвящена синтезу илидов с электроноизбыточным гетероциклом в фосфониевом фрагменте и изучению фотохимических реакций гетероциклизации на их основе. Особое внимание уделено структурам, содержащим фурановый заместитель при атоме фосфора. В процессе фотохимической гетероциклизации 2-фурилзамещенных илидов открыта неизвестная ранее в ряду фуранов перегруппировка, сопровождающаяся миграцией фосфониевой группы в 3-е положение фуранового цикла и приводящая к образованию неизвестных ранее аннелированных фосфорсодержащих гетероциклических систем – [3,2-b]фосфининофуранов. На основе 2-фурилзамещенных илидов получены новые гетероциклические системы, содержащие в своей структуре два λ^5 -фосфининовых фрагмента, как конформационно не закрепленных, так и связанных через оксетановый цикл. Образование того или иного продукта зависит от природы участвующего в реакции гетероциклизации алкина. Показано отличие в прохождении гетероциклизации для 2-фурил- и 3-фурилзамещенных смешанных илидов. Структура новых гетероциклических соединений была надежно доказана с использованием данных современных физико-химических методов ИК, ЯМР, в том числе двумерной спектроскопии ЯМР, таких как ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, ^1H - ^{13}C HMBC и ^1H - ^{13}C HSQC, а также масс-спектрометрии.

Значительное внимание в работе было уделено механистическим проблемам изучаемых реакций. Изучение механизма фотохимической гетероциклизации смешанных фосфониево-иодониевых илидов с алкинами проводилось с использованием динамической ЯМР-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Предложенный в работе механизм процесса фотохимической гетероциклизации

смешанных фосфониево-иодониевых илидов хорошо объясняет тот факт, что устойчивость образующихся радикальных интермедиатов зависит от заместителей в алкине. Методом ЯМР ^{31}P была исследована кинетика процесса гетероциклизации и установлено, что образование соли, λ^5 -фосфинолина и фурана происходит в результате независимых друг от друга процессов.

Вторая часть работы посвящена синтезу серии практически не изученных соединений - аза-винилогов фосфониево-фосфониевых и арсониево-фосфониевых илидов (фосфазинов). Их структура была доказана необходимыми физико-химическими методами. В результате исследования свойств синтезированных фосфазинов, была найдена реакция внутримолекулярной гетероциклизации последних под действием воды, приводящая к соответствующим арсоний- и фосфоний-замещенным 1,2,3-дигидрооксадиазолам – неизвестному ранее классу гетероциклических соединений.

Результаты работы были опубликованы в ведущих научных журналах из перечня ВАК и представлены на нескольких международных и российских конференциях, в связи с чем апробация работы проведена на хорошем уровне.

Автореферат диссертации Виноградова Дмитрия Сергеевича на тему «Фосфониевые илиды как инструмент синтетического дизайна новых классов гетероциклических соединений» изложен четким логичным языком, сделанные выводы не вызывают сомнения, и приведенные результаты позволяют заключить, что по актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа Виноградова Дмитрия Сергеевича на тему «Фосфониевые илиды как инструмент синтетического дизайна новых классов гетероциклических соединений» соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения научных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 года и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

24 мая 2018 года.

Артюшин Олег Иванович.

Старший научный сотрудник, к.х.н. лаб. ФОС (№112) ИНЭОС РАН

г. Москва, ул. Вавилова, д.28. oleg.artyushin@gmail.com, тел. 8-499-135-93-56

Подпись Артюшина О.И. заверяю.

Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН

Овченкова И.С.

