

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы **Козлова Михаила Александровича** на тему: «Синтез и химические превращения амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты. Новые подходы к синтезу фосфорилзамещенных *N,S*-гетероциклов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Работа М. А Козлова была посвящена созданию нового подхода к синтезу фосфорилзамещенных гетероциклов на базе применения амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты. Фосфорорганические соединения имеют множество различных применений и играют важную роль в хозяйственной деятельности человека, находят применения в медицине, агрохимии и др. Среди этих соединений фосфорилзамещенные гетероциклы представляют отдельный интерес. В тоже время методы их синтеза ограничены и обладают низкой универсальностью, что делает разработку новых подходов крайне актуальной задачей.

Автором работы в качестве нового подхода предложено использование полифункциональных реагентов – амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты. Разработка их синтеза оказалась отдельной задачей, с которой он успешно справился, применив трехкомпонентное сочетание фосфинилхлоридов, серы и аминов. Были предложены 4 методики проведения этого сочетания, что позволило получить разнообразно замещенные амиды фосфорилтиомуравьиной кислоты. Особенno интересен тот факт, что данное превращение может проводиться при кипячении в воде. В случае использования 1,2- и 1,3-диаминов данный метод позволяет получить 2-фосфорилимидацолины и 2-фосфорил-1,4,5,6-тетрагидропиримидины. Кроме того, проведение реакции с диаминами в воде позволило получить (бис)амиды фосфорилтиомуравьиной кислоты.

В диссертационной работе была изучена реакция морфолидов фосфорилтиомуравьиной кислоты с гидразин-гидратом и показана возможность получения гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты.

Изучение взаимодействия гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты с различными классами карбонильных соединений позволило создать подход к получению ряда типов фосфорилзамещенных гетероциклов: 2-фосфорил-1,3,4-тиадиазолинам, 2-фосфорил-1,3,4-тиадиазолам, 3-фосфорилпиридазинам.

Структура всех полученных автором соединений была надежно установлена современными физико-химическими методами исследования (ЯМР-спектроскопией на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения). Структура ряда соединений однозначно доказана с помощью рентгеноструктурного анализа.

В тоже время к автореферату имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В тексте к таблице 1 сказано, что методику В целесообразно применять либо для труднодоступных, либо для твердых аминов. В то же время в таблице 2 показано, что в ряде случаев этот метод применялся в реакциях с *n*-бутиламином.
2. При получении 2-фосфорилимидацолинов и 2-фосфорилтетрагидропиримидинов, в качестве хлорметильной компоненты были использованы амиды хлорметилфосфоновой кислоты, а про применение хлорметилфосфиноксидов ничего не упомянуто. Возможно ли их применение в данной реакции?
3. В автореферате присутствует ряд опечаток (например, «перециклических» на стр. 3 и др.).

Указанные замечания не умаляют достоинства работы. Объем проведенных исследований и их научная значимость соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений; сделанные в работе выводы базируются на полученных экспериментальных данных и хорошо аргументированы.

На основании вышеизложенного полагаю, что диссертационная работа по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, новизне и практической значимости, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК РФ, в частности, пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и приказу Минобрнауки РФ № 1093 от 10 ноября 2017 г., а ее автор, Козлов Михаил Александрович, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории Тонкого органического синтеза
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия),
доцент

МОИСЕЕВ Сергей Константинович
09 октября 2020 г.

Адрес организации:
119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Телефон: 8 (499) 135-93-14
E-mail: skm@ineos.ac.ru

Собственноручную подпись МОИСЕЕВА Сергея Константиновича удостоверяю.

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,
кандидат химических наук



Е. Н. Гулакова