

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе: д.х.н., проф. Махова Н. Н., д.х.н., проф. Дильман А. Д., чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Терентьев А. О. рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Козлова Михаила Александровича «Синтез и химические превращения амидов и гидразидов фосфорилтио муравьиной кислоты. Новые подходы к синтезу фосфорилзамещенных N,S-гетероциклов»**, (научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Волкова Ю. А.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Козлова М. А. «Синтез и химические превращения амидов и гидразидов фосфорилтио муравьиной кислоты. Новые подходы к синтезу фосфорилзамещенных N,S-гетероциклов.» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность темы. Одной из наиболее актуальных научных проблем в области органической химии в течение десятилетий остается разработка новых методологий синтеза гетероциклических соединений. Отдельного внимания заслуживает задача получения фосфорилированных гетероциклических соединений, играющих важную роль в медицине, агрохимии, современном металлокомплексном катализе и химии материалов. Существующие на сегодня общие методы их синтеза представлены преимущественно фосфорилированием предварительно функционализированного гетероциклического каркаса. Необходимость подбора условий для каждого конкретного типа гетероциклов, жесткие условия проведения реакций (высокая температура, присутствие сильных оснований и кислот) и высокая стоимость используемых катализаторов существенно ограничивают применение такого подхода на практике.

Альтернативой, лишенной этих недостатков, могло бы стать построение гетероциклического кольца с использованием универсальных полифункциональных реагентов, содержащих фосфорильный остаток. При рациональном подходе «множественная» реакционная способность такого реагента могла бы обеспечить арсенал субстрат-контролируемых трансформаций, приводящих к структурно разнообразным продуктам. Однако возможность синтеза фосфорилзамещенных гетероциклов из полифункциональных реагентов с фосфорильным заместителем на настоящий момент практически не изучена.

Функционализированные тиоамиды и тиогидразиды хорошо известны как удобные синтетические предшественники различных классов азот- и серосодержащих гетероциклических соединений. Благодаря сочетанию в своих структурах конкурентных *N/S*-нуклеофильных центров и электрофильной тиокарбонильной группы они обладают широкими возможностями для гетероциклизаций в рамках классических взаимодействий электрофил - нуклеофил. Кроме того, введение дополнительных реакционных центров в структуры интермедиатов на их основе открывает возможности для протекания перециклических и окислительных реакций. Однако данные о реакционной способности амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты фрагментарны и в синтезе гетероциклов представлены преимущественно внутримолекулярным окислительным *орто*- $C(sp^2)$ -тиолированием, в то время как гидразиды фосфорилтиомуравьиной кислоты в реакциях гетероциклизации ранее не применялись. Основной причиной низкой степени изученности амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты является их труднодоступность; известные методы их синтеза немногочисленны, обладают низкой общностью и основаны на применении дорогих, сложно синтезируемых реагентов. Таким образом, разработка удобных методов синтеза и реализация синтетического потенциала амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты как

полифункциональных реагентов в синтезе гетероциклических соединений представляет фундаментальную научную значимость.

Научная новизна работы. Впервые показано, что реакция трёхкомпонентного сочетания фосфинилхлоридов с аминами и элементарной серой позволяет в мягких условиях получать труднодоступные функционализированные амиды фосфорилтиомуравьиной кислоты. Предложен новый метод синтеза гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты на основе реакции морфолидов фосфорилтиомуравьиной кислоты с гидразин-гидратом. Впервые исследовано поведение гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты в реакциях с карбонильными соединениями. Продемонстрирована принципиальная возможность использования амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты в качестве синтетических предшественников фосфорилированных линейных и гетероциклических структур. В результате исследований разработаны новые методы синтеза 2-фосфорилимидазолинов, 2-фосфорил-1,4,5,6-тетрогилпропиримидинов, 2-фосфорил-4,5-дигидро-1,3,4-тиадиазолинов, 5-фосфорил-1,3,4(3Н)-тиадиазолонов, 2-фосфорил-1,3,4-тиадиазолов, 3-фосфорилпиридазинов, а также (бис)амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты, производных фосфорилмуравьиной кислоты и гидразинилиденов фосфорилтиомуравьиной кислоты.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что были изучены закономерности взаимодействия фосфинилхлоридов с первичными и вторичными аминами в присутствии элементарной серы. В результате чего разработаны общие методы синтеза труднодоступных амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты, (бис)амидов фосфорилтиомуравьиной кислоты, 2-фосфорилимидазолинов и ранее неизвестных 2-фосфорил-1,4,5,6-тетрагидропиримидинов. На основе реакции морфолидов фосфорилтиомуравьиной кислоты с гидразин-гидратом предложен эффективный синтетический подход к гидразидам

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 20 публикаций, в том числе 15 публикаций по теме диссертации. Из них **3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 3 по теме диссертации), и 12 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 12 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Синтез и химические превращения амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты. Новые подходы к синтезу фосфорилзамещенных N,S-гетероциклов ” Козлова М. А. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Козлова М. А. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., проф. Лукашев Н. В., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и к.х.н, с.н.с. Алексанян Д. В., ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.) и ведущая организация (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Козлова М. А. по теме “ Синтез и химические превращения амидов и гидразидов фосфорилтиомуравьиной кислоты. Новые подходы к синтезу фосфорилзамещенных N,S-гетероциклов” принято 25 июля 2020 года на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Махова Н. Н.

д.х.н., проф. РАН Дильман А. Д.

д.х.н. чл.-корр. РАН Терентьев А. О.

Подписи д.х.н., проф. Маховой Н. Н., д.х.н., проф. РАН Дильмана А. Д., д.х.н., чл.-корр. РАН Терентьева А. О. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

25 июля 2020

