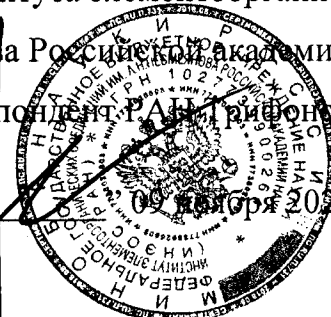


“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
член-корреспондент РАН Грифонов А.А.

“ 09 ноября 2021 года



ОТЗЫВ

ведущей организационна диссертационную работу Залалтдиновой Алёны Владимировны «Реакции различных фенолов с 2-этоксивинидихлорфосфонатом – путь к созданию новых каркасных фосфонатов симметричного и несимметричного строения, а также производных диарилметана», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы.

Среди различных направлений использования органических производных фосфора, одним из актуальных является развитие химии трёхмерных пространственно организованных фосфорорганических молекулярных систем, которые находят применение при создании новых катализаторов, биологически активных соединений и других типов соединений. Большой интерес к трёхмерным каркасным фосфорорганическим соединениям связан с использованием их в качестве лигандов при конструировании координационных соединений с различными элементами, в частности, с лантанидами, обладающие уникальными фото-физическими свойствами. В настоящее время наблюдается заметный интерес к новым светоизлучающим материалам для создания сенсоров и дисплеев с использованием OLEDтехнологий. В свете выше сказанного, диссертационная работа Залалтдиновой А.В. «Реакции различных фенолов с 2-этоксивинидихлорфосфонатом – путь к созданию новых каркасных

фосфонатов симметричного и несимметричного строения, а также производных диарилметана», без сомнения направлена на решение актуальных задач в области органической химии. Основной целью диссертации является систематическое исследование реакции 2-этоксивинидихлорфосфоната с фенолами, для получения новых, оригинальных каркасных фосфорорганических соединений.

Структура и содержание работы

Диссертация Залалтдиновой А.В. изложена на 126 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы (111 наименований). Диссертация содержит 1 таблицу, 51 рисунок и 54 схемы.

Во введении автор приводит убедительное обоснование актуальности работы, постановки цели исследования, а также ее научной новизны и практической значимости.

Литературный обзор.

В первой главе представлен литературный обзор по теме «Синтез полициклических каркасных соединений, содержащих в качестве узлового атома С, N, Р». Выбор данной темы логичен и полностью соответствует содержанию основной части работы. В обзоре обобщено и систематизировано большое количество работ посвященных разработке методов синтеза каркасных соединений, в которых фигурируют различные узловые атомы, среди которых наибольшее внимание уделено описанию производных фосфора с различной координацией. Приведенные данные о теоретической и практической значимости данных исследований для развития современной органической и элементоорганической химии также свидетельствуют об актуальности поставленной цели исследования.

Осуждение результатов.

Во второй главе автором представлены собственные результаты, полученные при решении поставленных задач. В основу диссертационной работы положена методология создания новых типов каркасных фосфонатов, ранее разработанная в лаборатории элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОХФ им. А.Е. Арбузова. В продолжение развития данного направления, диссертант использовал

новые, ранее не используемые полифункциональные фенолы в реакции с 2-этоксивинилдихлорфосфонатом. Продуманный и тщательный подбор исходных фенолов привёл к созданию новых ранее неизвестных каркасных фосфонатов. Оригинальным и, безусловно, новым приёмом является создание несимметричных каркасных фосфонатов. Автор убедительно продемонстрировал надёжность предложенного подхода и его доступность. Установлены границы использования и синтетические возможности. Автором впервые показано, что 6-метил-4-этилрезорцин вступает в реакцию конденсации с 2-этоксивинилдихлорфосфонатом, что приводит к образованию в качестве основного продукта каркасного фосфоната, в котором арильные фрагменты ориентированы несимметрично относительно фосфорильной группы. С использованием современных физико-химических методов установлено, что независимо от каркасного фосфоната в результате реакции также образуется региоизомерная смесь фосфинитов. Автором разработан простой подход к конструированию 2H-1,2-бензоксафосфининов - трудно доступному классу фосфорорганических гетероциклов и продемонстрирована их высокая реакционная способность. Установлено, что 2H-1,2-бензоксафосфинины гладко вступают в реакцию конденсации с резорцином, метилрезорцином, пирогаллолом и сезамолом. Данная реакция открывает перспективу к направленному дизайну биологически активных соединений на основе 2H-1,2-бензоксафосфининов.

Безусловной находкой является реакция 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-гидрокси-6-метил-2-пироном, приводящая к получению первого представителя дигетероарилэтилфосфоновых кислот. Распространив данный подход на 4-гидроксикумарин, тимол и карвакрол, были продемонстрированы синтетические возможности обнаруженной реакции. Несомненно, данная методология, её синтетические возможности и практическая значимость могут представлять интерес при создании биологически активных соединений.

Диссертационная работа Залалтдиновой А.В. имеет высокую **теоретическую** и **практическую** значимость. Важно отметить, что диссертантом получены данные, позволяющие не только предсказывать, но и реализовывать реакции 2-этоксивинилдихлорфосфоната с различными по природе фенолами, оказывающие существенное значение на тип образующихся каркасных фосфонатов. Полученные

автором экспериментальные данные позволяют целенаправленно синтезировать новые типы несимметричных, региоизомерных каркасных фосфонатов, а также диарил(гетероарил)этилфосфоновые кислоты.

Раздел «Обсуждение результатов» написан достаточно подробно, с привлечением необходимого количества спектров ЯМР, а также, в необходимых случаях, приведены спектры двумерной корреляционной ЯМР спектроскопии. В ряде случаев авторы приводят результаты рентгеноструктурного анализа. Анализ выполненного исследования позволяет сделать вывод, что автором получены новые, оригинальные каркасные фосфонаты, представляющие несомненный интерес для развития органической химии.

Экспериментальная часть

Данный раздел содержит информацию о синтезе и методах анализа, полученных в рамках диссертационной работы новых соединений. Строение и состав всех полученных автором соединений убедительно доказано с использованием современных спектральных методов. Методы синтеза изложены чётко и содержат основные этапы: непосредственно синтез, выделение соединений в индивидуальном виде и анализ спектральные данные.

Автореферат полностью соответствует диссертации. По теме диссертационной работы опубликованы 6 научных статей. Основные результаты докладывались и обсуждались на 10 конференциях различного уровня.

Выводы

Представленные в диссертационной работе Залалтдиновой А.В. выводы отражают суть полученных результатов и соответствуют приведенным в рамках работы исследованиям. Привлечение современных физико-химических методов анализа для установления строения полученных соединений не вызывает сомнений в обоснованности сделанных выводов. Для полученных впервые соединений приводятся данные ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа. Элементный анализ подтверждает состав полученных продуктов.

Полученные в диссертации результаты представляют научно-практический интерес и могут быть использованы в научных исследованиях в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Институте органической

химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Институте химии растворов им. Г.А.Крестова РАН и других ведущих научно-исследовательских коллективах, занимающихся синтезом органических соединений.

Замечания

В целом диссертационная работа Залалтдиновой А.В. изложена достаточно ясным, понятным языком и является хорошей квалификационной работой на соискание учёной степени кандидат химических наук по специальности органическая химия. Однако, имеется ряд замечаний связанных, в первую очередь, с оформлением работы.

При изложении фактического материала, автором допущены грамматические, стилистические ошибки и неточности.

Так, стр. 19 “трифликовой”, так не пишут;

стр. 21 ‘дальнейшее’, надо “дальнейшая”; “9-Фосфатриптицены 72” надо “9-Фосфатриптицен 72”;

стр. 22, “Функциональные возможности гетероатомов расширяют использование прозафосфатранов в качестве сильных доноров в мультидентатный лиганд для комплексов переходных металлов“ – отредактировать предложение;

стр. 24 схема 1.26 “R = НЭП” расшифровать сокращение;

стр.24 – третье предложение, отредактировать;

стр. 25, неудачные выражения “получают из реакции”, “реакция.....даёт...”;

стр.26 “этилвинилфосфохлоридом” надо – этилвинилфосфонохлоридом;

стр.26 “Последующая конденсации” надо - Последующая конденсация;

тр.26, схема 1.30, не указано, что значит R.

стр.27 последнее предложение, необходимо отредактировать и указать литературную ссылку;

стр. 29 “видение” заменить на – введение;

стр. 31 “Известные” заменить на – Известны;

стр.31 отредактировать второе предложение.

Стр.34 раздел 2.1, второе предложение “в толуоле присутствие” надо: в толуоле в присутствии

Стр. 39. Схема 2.4. При ацилировании изомеров **5,6,7** получены ацильные производные изомеров **5** и **6**, и не указано, что происходит с изомером **7**. Необходимо пояснить.

Стр.43. При ацилировании изомеров **11** и **12**, выделен продукт ацилирования изомера **11**. Поясните, что происходит с изомером **12**.

Стр.43. Второй абзац. При описании спектральных данных соединения **13**, указано: метиленовая группа, связанная с ароматическим кольцом проявляется в виде дублета триплетов. Почему триплетов? Объясните мультиплетность.

Далее указано, протоны метиленовой группы связанной с фосфором проявляются в спектре в виде дублета триплетов, а метиленового протона проявляется в виде дублета. Почему дублета? Объясните мультиплетность.

Заключение по работе

Отмеченные замечания не носят принципиального характера, и не снижают научной значимости выполненного исследования в целом. Диссертационная работа Залалтдиновой Алёны Владимировны «Реакции различных фенолов с 2-этоксивинидихлорфосфонатом – путь к созданию новых каркасных фосфонатов симметричного и несимметричного строения, а также производных диарилметана» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, является законченной квалификационной работой, соответствующей паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия по п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», по п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул», п. 7. «Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

В работе Залалтдиновой Алёны Владимировны содержится решение важной для органической химии задачи по разработке эффективных методов синтеза новых типов каркасных фосфонатов, представляющих интерес для создания на их основе новых типов эффективных катализаторов.

Диссертация, безусловно, соответствует критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор Залалтдинова Алёна Владимировна – заслуживает

присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Залалтдиновой Алёны Владимировны «Реакции различных фенолов с 2-этоксивинидихлорфосфонатом – путь к созданию новых каркасных фосфонатов симметричного и несимметричного строения, а также производных диарилметана» обсуждён и утверждён на научном семинаре лаборатории фосфорорганических соединений ИНОС РАН, протокол № 6 от 25 октября 2021 года.

Отзыв подготовлен заведующим лабораторией фосфорорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, доктором химических наук, профессором Брелем Валерием Кузьмичём.

26.10.2021 г.

Брель Валерий Кузьмич

Должность: заведующий лабораторией фосфорорганических соединений

Телефон: +7(499)135-63-73

e-mail: v_brel@mail.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Адрес: 119991, г. Москва, ул. Вавилова

Подпись Бреля В.К. заверяю

зав.



Вход. № 05-7170
« 18 » 11 2021 г.
подпись