

Отзыв научного руководителя

о диссертационной работе Филиппова Игоря Романовича

«Изучение взаимодействия алкинилфосфонатов и алкинилсульфонов с илидами пиридиния»

Филиппов Игорь Романович поступил в аспирантуру НИОХ СО РАН в 2020 году, окончив Новосибирский государственный университет. Диссертационная работа Филиппова И. Р. посвящена изучению взаимодействия ацетиленов, в которых атом углерода тройной связи присоединен к группе $\text{PO}(\text{OEt})_2$ или SO_2R , с пиридиный *N*-имидами и метилидами пиридиния с целью получения $\text{PO}(\text{OEt})_2$ и SO_2R -замещенных пиразоло[1,5-*a*]пиридинов и индолизинов. В ходе работы Игорем Романовичем было показано, что диэтил 2-(триметилсилил)этинилфосфонат и тетраэтил этинилбифосфонат высокоактивны при взаимодействии с пиридиный-*N*-имидами и образуют соответствующие диэтил пиразоло[1,5-*a*]пиридирил-3-фосфонаты и тетраэтил пиразоло[1,5-*a*]пиридирил-2,3-бифосфонаты с высокими выходами. Диэтил 2-*R*-этинилфосфонаты ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}$) гораздо менее активны и вступают в реакцию с пиридиный-*N*-имидами с образованием 2-*R*-пиразоло[1,5-*a*]пиридирил-3-фосфонатов в системе $\text{DMCO}/\text{K}_2\text{CO}_3$ в присутствии добавки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$. С солями Крёнке наблюдалась похожая закономерность, диэтил 2-(триметилсилил)этинилфосфонат дает 1- $\text{PO}(\text{OEt})_2$ -индолизины в мягких условиях и с хорошим выходом, а 2-фенилэтинилфосфонат требует проведения реакции при повышенной температуре и дает соответствующие индолизины с умеренным выходом.

Филипповым И. Р. было показано, что 2-*R*-этинилсульфоны обладают высокой реакционной способностью по отношению к илидам пиридиния. В случае 2-TMS-тозилацетилена соответствующие 1-тозилиндолизины и 3-тозилпиразоло[1,5-*a*]пиридины получаются с выходами от умеренных до хороших. Интересно, что в случае с 2-фенилтозилацетиленом и пиридиный-*N*-имином основным продуктом является 2-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиридин, т.е. в результате реакции происходит потеря тозильной группы.

Также соискателем было обнаружено, что взаимодействие 1,2-диаминопиридиниевой соли с диэтил 2-хлорэтинилфосфонатом приводит к диэтил [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиридирил-2-метилфосфонату, который является хорошим реагентом для проведения реакции

Уотсварда-Хорнера-Эммонса и дает соответствующие алкены с широким кругом карбонильных соединений.

Ряд полученных соединений, особенно производные пиразоло[1,5-a][1,10]фенантролина, представляют интерес в дизайне светоизлучающих координационных соединений переходных металлов, в том числе, обладающих свойствами TADF.

В период работы над диссертацией Игорь Романович выполнил большой объем оригинальной исследовательской работы, состоялся, как самостоятельный исследователь в области органической химии, который хорошо владеет методами органического синтеза, физико-химическими методами установления строения вещества и квантово-химическими расчетами. Соискатель способен ставить цели научно-исследовательской работы и планировать пути их достижения, решать поставленные задачи, интерпретировать полученные результаты и публиковать их в международных журналах. Во время работы в аспирантуре Игорь Романович стал соавтором 5 опубликованных работ, из них 3 работы – по результатам диссертации, а также результаты диссертационной работы представлялись на 5 конференциях. Кроме того, стоит отметить, что Филиппов И.Р. ведет семинарские и лабораторные занятия по курсу «органическая химия» у студентов 2-го курса и является ассистентом кафедры органической химии Новосибирского государственного университета.

Диссертационная работа Филиппова И. Р. представляет собой завершенное самостоятельное квалификационное исследование, удовлетворяющее требованиям ВАК и соответствующее паспорту специальности 1.4.3. «Органическая химия», а Игорь Романович заслуживает присуждение степени кандидата химических наук.

Подпись Воробьева А. Ю. заверяю
Ученый секретарь НИОХ СО РАН,
к.х.н. Бредихин Роман Андреевич



Научный руководитель
Заведующий лабораторией фотоактивируемых
процессов, к.х.н. Воробьев Алексей Юрьевич

20.09.2024
