

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Кузнецовой Анастасии Андреевны “Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Исследование строения, конформационного состава и полярности фосфорорганических соединений в растворе является *актуальной* задачей физической химии. Один из удобных инструментов ее решения основан на комплексном подходе, сочетающем использование теоретических (квантово-химическое моделирование) и экспериментальных методов (колебательная спектроскопия, метод дипольных моментов). Этот оригинальный подход, успешно развиваемый в Казанской химической школе, вносит существенный вклад в развитие общей теории конформационного анализа элементарорганических соединений.

Диссертационная работа Анастасии Андреевны, выполненная в русле этой перспективной тематики, посвящена конформационному анализу редких соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) в растворе, а также моделированию механизмов реакций получения этих соединений. Для решения этой важной проблемы в представленной диссертационной работе была определена полярность и выполнен конформационный анализ малоизученных триарилфосфинов, тригетарилзамещённых фосфинов и их халькогенидов, фосфорилированных ацетамидов и диамидов дигликолевой кислоты. Кроме того, было проведено теоретическое исследование реакций получения фосфинов с ароматическими заместителями и фосфорилированных ацетамидов. Вся работа изложена на 171 странице и состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы (192 источников) и приложения. Во введении дана общая характеристика работы, сформулирована ее цель и задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость выполненного исследования. Прекрасным вступлением в тему исследований являются два небольших литературных обзора, в которых обсуждаются области применения, данные о строении и механизмах реакций получения объектов исследования и наиболее близких соединений.

В результате проведенных исследований А.А. Кузнецовой была впервые определена полярность и осуществлен конформационный анализ три(1-нафтил)-и три(2-нафтил)фосфинов, трис(4-метилфенил)фосфина, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина, а также P-халькогенидов перечисленных соединений. Установлено, что в растворе три(1-нафтил)фосфин, трис(4-метилфенил)фосфин и его халькогениды существуют в виде одного конформера с *gosh*-ориентацией заместителей относительно связи P=X (X = НЭП, O, S или Se). Три(1-нафтил)фосфинхалькогениды,

три(2-нафтил)фосфин, трис(3-метилфенил)фосфин и их халькогениды существуют в виде равновесной смеси нескольких форм с преимущественно незаслонёнными *гош*- или *транс*-ориентациями заместителей относительно связи P=X. Установлено, что трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфин и их халькогениды существуют в растворе в виде равновесия с преобладанием конформеров с *гош*-ориентацией связи C_{sp3}-C_{sp3} пиридилэтильных заместителей относительно P=X группы. Также было проведено квантово-химическое исследование механизма образования трис(4-метил)фенил-фосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола методом. Выявлено, что реакция инициируется безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к фосфору, а лимитирующей стадией является замещение галогена в молекуле арилгалогенида на фосфор.

Второй важной частью работы является изучение строения перспективных фосфорорганических комплексонов. Так, были впервые определены полярность и строение в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты и *N,N*-диалкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. Показано, что в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты реализуются конформеры с *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами. В то время как указанные производные дифенилфосфорилуксусной кислоты существуют в растворе в виде равновесия конформеров с *гош*-ориентацией метиленового мостика и *цис*-ориентацией фенильных заместителей относительно группы P=O. Впервые определены дипольные моменты и осуществлен конформационный анализ *N*-(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. В растворе эти соединения существуют в виде равновесия конформеров, имеющих *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя и *син*- или *анти*-расположением фосфорилсодержащих фрагментов относительно амидной плоскости. Установлено, что эти конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами. *N,N*-диметил-, *N,N*-дибутил- и *N,N*-диоктилзамещенные диамиды дигликолевой кислоты существуют в виде равновесия групп симметричных или несимметричных конформеров, в некоторых из них возможны внутримолекулярные контакты с участием атомов водорода метиленовых мостиков, алкильных заместителей и атомов кислорода эфирного мостика или карбонильных групп. Исследования реакции образования *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом. Установлены лимитирующие стадии этих реакций, а также выявлены основные интермедиаты. Обнаружено, что явный учет растворителя (хлороформ) позволяет заметно снизить энергию активации промежуточных стадий этих реакций.

Перечисленные достижения соискателя обладают несомненной научной новизной и обогащают структурную химию фосфорорганических соединений. Практическая же значимость диссертационной работы заключается в использовании полученных результатов для выявления закономерностей типа “структура – координационные свойства”, а также для поиска более эффективных лигандов и установления механизмов реакций с участием этих соединений.

Рукопись диссертации хорошо оформлена и проиллюстрирована, изложена грамотным научным «языком», что свидетельствует о высокой квалификационной подготовке соискателя.

Несколько незначительных замечаний и вопросов, возникших при знакомстве с диссертацией:

1. В молекулярной структуре трис(4-метилфенил)фосфиноксида (рис. 3, литобзор) отсутствует связь между атомами Р и О.
2. Формальный переход от фосфинов (R_3P) к фосфиноксидам (R_3PO) диссертант описывает как “введение фосфорильной группы” в структуру фосфинов (“При введении фосфорильной группы в соединение 14”, с. 32), что неверно.
3. Желательно было бы объяснить, почему для расчетов был выбран именно функционал ВЗРW91.
4. Используемые для измерения дипольных моментов растворители рассматриваются как индифферентные по отношению к растворенным соединениям. Однако, хлороформ и тетрахлорметан, по литературным данным <https://doi.org/10.1002/9783527825738.ch11>), потенциально могут давать халько-/галогенофильные взаимодействия ($S \cdots Cl$, $Se \cdots Cl$) с фосфинсульфидами и, особенно, -селенидами. Могут ли такие факторы исказить “истинные” значения дипольных моментов при их измерении в растворах $CHCl_3/CCl_4$?
5. Учитывая, что реакция красного фосфора с арилфторидами реализуется исключительно в суперосновной среде (KOH-DMCO или KO^tBu -DMCO), при моделировании первой стадии этого процесса, вероятно, было бы обоснованным включить в расчетное пространство катион калия, сольватированный молекулами DMCO.

Перечисленные замечания не влияют на высокое качество выполненной работы. Все ее положения и выводы основываются на большом объеме экспериментальных данных, полученных с использованием современных спектральных и расчетных методов. Сформулированные выводы хорошо согласуются между собой и не противоречат общехимической логике. Таким образом, их достоверность не вызывает сомнений.

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, а также 14 статей в сборниках докладов в материалах международных и всероссийских конференций. Автореферат диссертации полностью отражает ее основное содержание.

Суммируя вышесказанное, можно уверенно заключить, что данная диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 "О порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель, Кузнецова А. А., достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент: д.х.н. Артемьев Александр Викторович
(специальность 02.00.08. – Химия элементоорганических соединений)

Должность: Главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров

Название организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3.

Телефон: +7-993-011-5017

E-mail: chemisufarm@yandex.ru

22 февраля 2024 года

А.В. Артемьев