

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор

Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института металлоорга-
нической химии им. Г.А. Разуваева Россий-
ской академии наук, г. Нижний Новгород
академик, профессор

И.И. Федюшкин

12 февраля 2024 г.

ОТЗЫВ ведущей организации на диссертацию **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

Конформационный анализ является важнейшей областью стереохимии, изучающей конформации молекул и их связи с физическими и химическими свойствами веществ. Данные по конформациям молекул необходимы в статистической термодинамике, при рассмотрении механизмов и скоростей химических реакций, в теории полимеров, и т.д. Предсказание структур малых жестких молекул, не говоря уже о гибких молекулах, по сей день вызывает проблемы. Описательные методы кристаллографии позволяют использовать их только постфактум, объясняя причины той или иной упаковки, но нередко являются бессильными для предсказания новых структур. В этом плане незаменимым методом исследования является конформационный анализ, позволяющий предсказывать оптимальные структуры соединений, а также возможные

фазовые переходы в молекулярных кристаллах. Поэтому решение задач конформационного анализа является **актуальным** и представляет самостоятельный интерес.

Диссертационная работа А.А. Кузнецовой посвящена изучению фосфорорганических соединений (ФОС), выбор которых не случаен. ФОС находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, как активные комплексообразователи и экстрагенты, инсектициды, фунгициды и дефолианты, лекарственные и биологически активные препараты.

В качестве основного метода исследования конформеров ФОС автор использует метод теории функционала плотности DFT B3PW91 с применением различных базисов и модели учёта растворителя. Параллельно с расчетными методами А.А. Кузнецова широко использует и физические методы, включая методы колебательной спектроскопии. Сопоставление данных разных методов позволяет не только повысить достоверность полученной информации, но и проверить соответствие расчетных моделей реальности. ИК спектроскопия кристаллических образцов, их расплавов и растворов в сравнении показала свою высокую эффективность в конформационном анализе.

Фосфорорганические соединения в своем большинстве являются полярными и легкополяризуемыми. Непосредственной количественной мерой асимметрии распределения электронного облака относительно ядерного остова молекулы являются дипольные моменты. Сравнительное изучение расчетных и экспериментальных дипольных моментов, широко используемое соискателем, позволяет глубже понять состояние изучаемых веществ в растворе и определить наиболее выгодные конформеры уже в конденсированной среде.

Работа А.А. Кузнецовой содержит ряд достижений, определяющих её **научную значимость и новизну**. В ходе ее выполнения впервые

- осуществлен конформационный анализ ряда триарилфосфинов и их халькогенидов с объемистыми арильными заместителями;
- определена полярность и конформационный состав трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина и их халькогенидов;
- квантово-химическим методом методом DFT в базисе B3PW91/TZVP впервые исследован механизм взаимодействия 4-фтортолуола с красным фосфором. Показано, что реакция инициируется безбарьерным присоединением ОН-аниона к фосфору, а лимитирующей стадией является замещение галогена на фосфор, причем энергии пе-

реходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

-определены полярность и строение в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилюксусной кислоты и ряда *N,N*-диалкиламидов дифенилфосфорилюксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями. Показано, что большинство конформеров стабилизированы внутримолекулярными взаимодействиями $H \cdots O=P$.

-расчетными методами постадийно изучен синтез *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилюксусной кислоты; приведены термодинамические параметры (ΔH , ΔG) для каждой стадии, включая переходные состояния.

Полученная информация о строении изученных ФОС со многими осями внутреннего вращения и механизмах их синтеза имеет фундаментальное значение в теории конформационного анализа элементоорганических соединений.

Диссертационная работа А.А. Кузнецовой изложена на 170 страницах компьютерной верстки, включает 47 рисунков, 18 схем и 35 таблиц.

Диссертация состоит введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Во введении автором диссертационной работы четко сформулирована актуальность исследования, цель и основные задачи диссертационной работы, научная новизна экспериментально полученных данных и сделанных выводов, отражена практическая значимость результатов.

Каждая из первых двух глав содержит небольшой литературный обзор с последующим обсуждением результатов, что, в принципе, удобно для чтения и анализа представленного материала. Однако суммарно обзор литературы занимает 7 страниц текста, что может свидетельствовать об ограниченности имеющейся информации.

Первая глава посвящена конформационному анализу триарилфосфинов и их халькогенидов ($Ar_3P=X$, $X = O, S, Se$), изучению их полярности и конформаций, расчетам энергетических и структурных параметров возможных конформеров. В первой главе представлены также результаты теоретического исследования стадий синтеза фосфинов с ароматическими заместителями из красного фосфора и арилгалогенидов методом DFT с использованием базиса B3PW91/TZVP: приведены термодинамические параметры элементарных стадий, пространственное строение переходных состояний.

Во второй главе описаны полярность и строение *N,N*-дибутиламидов дибутил- и дифенилфосфорилюксусной кислот, *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)-алкиламидов

дифенилфосфорилуксусной кислоты. Для многих соединений приведены термодинамические параметры и % содержания избранных (около двух десятков) конформеров, отличающихся по ΔG от 1 до ~ 7 кДж/моль. Налицо масштабная и трудоемкая работа соискателя. При изучении механизма реакции трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой определены термодинамические параметры трехстадийного процесса синтеза *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты.

В третьей главе описаны экспериментальные особенности работы: метод дипольных моментов, детали снятия ИК-спектров и проведения квантово-химических расчетов.

Из замечаний по главам 1 и 2 диссертации следует отметить следующие:

- 1) По поводу корректности названия. В диссертации не рассматриваются соединения трехкоординированного фосфора со связями $P=O$, $P=S$, $P=Se$.
- 2) конфигурация атома фосфора в фосфинхалькогенидах $R_3P=X$ часто называется пирамидальной, в то время, когда она тетраэдрическая.
- 3) Встречаются странные термины: «межмолекулярные водородные взаимодействия», «частичная димеризация», «простая связь».

Вопросы.

- 1) В таблицах 1 и 3 приводятся значения дипольных моментов, измеренных соискателем в сравнении с литературными данными, причем различия весьма заметные. Какова экспериментальная ошибка измерения дипольного момента? И можно ли делать выводы по влиянию растворителя, если ошибка измерения превышает разность значений в различных растворителях?
- 2) Наиболее устойчивые конформеры, как правило, стабилизированы внутримолекулярными контактами $H \cdots$ Халькоген. Исследовались ли контакты $H \cdots Se(S, O)$ методом AIM на наличие критических точек связей?
- 3) Соединения **17-21**, **23** и **24**, содержащие пиридинные заместители, демонстрируют высокие дипольные моменты при измерении в хлороформе. Известно, что хлороформ специфически взаимодействует с пиридином, образуя комплекс (≈ -2.0 ккал/моль по данным *J. Phys. Chem.*, 1977, 81(24), 2237). Учитывалось ли это комплексообразование в расчетах?
- 4) На схеме 6 приведен синтез трис(4-метилфенил)фосфина по данным DFT B3PW91/TZVP. Учитывалась ли энергия сольватации анионов R_2P^- и F^- ? Это может

сильно повлиять на общую энергетику реакции.

5) На схеме 17 представлены реакции PCl_3 с фосфорилированным амином. Из схемы трудно понять, какова конфигурация атома фосфора в переходных состояниях (в частности стадия «а»), пирамида или тетраэдр?

Данные замечания не затрагивают основных выводов и итогов настоящей диссертационной работы. Сделанные автором выводы являются результатом тщательно проведенных экспериментов, анализа полученных экспериментальных данных, обобщения собственного материала и данных литературных источников. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 7 статьях в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, и тезисах 14 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Таким образом, диссертационная работа А.А. Кузнецовой является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные автором результаты позволяют детально понять поведение конформеров ФОС в растворах, оценить их энергетические и структурные параметры, а также термохимические параметры элементарных стадий синтеза ряда фосфорорганических соединений.

Заключение.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам области исследований: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 5. в части «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей...»; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 11. в части «Получение методами квантовой химии ... данных об электронной структуре, ... реакционной способности и динамике превращений химических соединений».

По своей научной новизне, практической значимости и объему полученных данных диссертационная работа А.А. Кузнецовой полностью соответствует пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а

ее автор Кузнецова Анастасия Андреевна является высококвалифицированным химиком и заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Материалы диссертации могут быть успешно использованы в практике работ ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казанского (Приволжского) Федерального университета, ИОХ им. Н.Д.Зелинского, ИМХ РАН им. Г.А.Разуваева, ИФХЭ РАН, МГУ им. Ломоносова и других научных организациях, связанных с проблемами конформационного анализа и механизмами реакций ФОС.

Отзыв на диссертацию А.А. Кузнецовой заслушан, обсужден в секторе фосфорорганических соединений и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 2 от 12 февраля 2024 года).

Отзыв подготовил:

доктор химических наук (02.00.08 – химия
элементоорганических соединений)

— Корнев Александр Николаевич

ведущий научный сотрудник,
заведующий сектором фосфорорганических соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4627709
e-mail: akornev@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

«Подпись А.Н. Корнева заверяю»

Зам. директора ИМХ РАН по
научной работе, д.х.н., профессор РАН

Пискунов Александр Владимирович _____