

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор - проректор по научной деятельности  
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доктор физико-математических наук, профессор

Татарский Д.А.

(ФИО)

20 23 г.

М.П.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

г. Казань

«16» июля 2023 г.

Диссертация «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трех- и четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями» выполнена Кузнецовой Анастасией Андреевной на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В период подготовки диссертации соискатель ученой степени кандидата химических наук Кузнецова Анастасия Андреевна работала в Химическом институте им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» в должности старшего лаборанта кафедры физической химии (2020 – н.в), в должности ассистента кафедры физической химии (2022 – н.в.).

В 2019 г. окончила Химический институт им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО Казанского (Приволжского) федерального университета по специальности/направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Кузнецова Анастасия Андреевна обучается в очной аспирантуре Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по направлению подготовки 1.4.4. (02.00.04) Физическая химия.

Кандидатские экзамены сданы (№ 0.1.1.81.1.21-16/172/23, 28.06.2023).

Научный руководитель: Верещагина Яна Александровна, профессор, д.х.н., профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

По итогам рассмотрения диссертации принято следующее заключение:

**Целью работы** является экспериментальный и теоретический конформационный анализ новых или малоизученных соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и ароматическими заместителями в растворе и установление механизмов реакций получения этих соединений.

Пространственное и электронное строение исследуемых соединений – востребованных фосфорорганических лигандов – обуславливает их реакционную и комплексообразующую

способность, силы внутри- и межмолекулярных взаимодействий, каталитическую и биологическую активность. Данные по пространственному строению соединений необходимы для установления механизмов реакций с их участием. Получение новых данных по строению и конформационному поведению фосфорорганических соединений в растворе, определение взаимосвязи структура–реакционная способность представляют **актуальную** научную задачу.

**Личный вклад автора.** Приведённые в диссертации результаты получены автором лично или при её непосредственном участии. Автор участвовала в постановке целей и задач, анализе и обобщении результатов исследования, формулировке выводов, подготовке и написании публикаций. Вся экспериментальная работа, представленная в диссертации, выполнена автором лично или при её непосредственном участии.

**Достоверность** представленных в диссертационной работе результатов подтверждается сопоставлением и непротиворечивым согласием всех данных, полученных с использованием комплекса экспериментальных физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химическими расчётами, а также согласием результатов исследования с литературными сведениями.

**Новизна** проведенных результатов исследований заключается в получении качественно новой информации о строении в растворе не исследованных ранее или малоизученных фосфорорганических соединений. Установление механизмов реакций с участием этих соединений представляет фундаментальный интерес для элементоорганической и физической химии и служит развитию методов синтеза фосфорорганических соединений и производных на их основе, позволяя расширить области их применения.

– **впервые** определена полярность и осуществлен конформационный анализ фосфинов и фосфинхалькогенидов с тремя арильными заместителями. Установлено, что в растворе три(1-нафтил)фосфин, трис(4-метилфенил)фосфин и его халькогениды существуют в виде одного конформера с *гош*-ориентацией заместителей относительно оси P=X, где X – неподелённая электронная пара NЭП, O, S или Se. Для три(1-нафтил)фосфинхалькогенидов, три(2-нафтил)фосфина, трис(3-метилфенил)фосфина и их халькогенидов реализуется равновесие нескольких форм с преимущественно незаслонёнными *гош*- или *транс*-ориентациями заместителей.

– **впервые** определена полярность трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина и их халькогенидов. В результате конформационного анализа установлено их существование в растворе в виде равновесия с преобладанием конформеров с *гош*-ориентацией связи C<sub>sp3</sub>–C<sub>sp3</sub> пиридилэтильных заместителей относительно P=X (X = NЭП, O, S, Se), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *гош*-ориентацией пиридилных колец относительно этиленовых мостиков.

– **впервые** теоретически исследована реакция получения трис(4-метил)фенилфосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола методом DFT B3PW91/TZVP. Согласно расчетам, реакция инициируется безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к фосфору. Лимитирующими являются стадии замещения галогена в молекуле арилгалогенида на фосфор, энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

– **впервые** определены полярность и строение в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты. В растворе реализуются конформеры с *гош*- и *транс*-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** определена полярность и осуществлён конформационный анализ ряда *N,N*-диалкиламинов дифенилфосфорилуксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями. Установлено их существование в растворе в виде равновесия конформеров с *гош*-ориентацией метиленового мостика и *цис*-ориентацией фенильных заместителей относительно группы P=O, большинство конформеров стабилизированы внутримолекулярными взаимодействиями.

– **впервые** определены дипольные моменты и осуществлен конформационный анализ *N*-

(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. В растворе эти *N,N*-диалкилзамещенные бисфосфорилированные ацетамиды существуют в виде равновесия конформеров, разделяемых на две группы – с *Z*- или *E*-конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя и *син*- или *анти*-расположением фосфорилсодержащих фрагментов относительно амидной плоскости. Заместители у атома фосфора имеют заторможенную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно групп P=O, последняя обусловлена наличием внутримолекулярных H-контактов P=O<sup>⋯</sup>H–C<sub>фенил</sub> и p,π-сопряжения между фосфорильной группой и фенильным кольцом. Конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** осуществлен конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты. В растворе *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.

– **впервые** теоретически исследованы реакции получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом. Для первого способа установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает за три элементарные стадии, явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволяет заметно снизить энергию активации каждой из них. Второй этап реакции – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с фосфорилсодержащим амином – протекает в одну элементарную стадию с небольшой энергией активации. Во втором способе лимитирующим является второй этап реакции – взаимодействие триамидофосфита с дифенилфосфорилуксусной кислотой, который происходит в три элементарные стадии, протекающие с экзотермическим эффектом.

**Практическое значение** данной работы заключается в использовании результатов конформационного анализа для выявления закономерностей, связывающих строение и комплексообразующую способность лигандов, и дальнейшего поиска более эффективных лигандов, а также установления механизмов реакций с участием этих соединений. Результаты теоретического исследования реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов могут применяться для модификации процессов синтеза.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в использовании комплексного подхода, включающего метод дипольных моментов, ИК спектроскопию и квантово-химические расчёты, к изучению пространственного и электронного строения новых перспективных фосфорорганических лигандов, в том числе со многими осями внутреннего вращения в растворе. Новая информация о строении и конформациях таких соединений имеет фундаментальное значение в теории конформационного анализа элементарных соединений, а также может применяться для оценки их комплексообразующей и реакционной способности.

С использованием методов квантовой химии были исследованы механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O и арильными заместителями. Теоретические результаты исследования механизмов реакций получения фосфорорганических лигандов эффективно дополнили известные экспериментальные данные, а также позволили уточнить детали, не поддающиеся экспериментальному обнаружению.

**Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:**

1. Исмаилова Р.Р. Конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов / Р.Р. Исмаилова, А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова, Я.А. Верещагина // Журн. общ. химии. – 2018. – Т. 88. – № 11. – С. 2251-2256.

2. **Кузнецова А.А.** Экспериментальный и теоретический конформационный анализ трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов / А.А. Кузнецова, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Журн. орг. химии. – 2020. – Т. 56. – №12. – С. 2098-2103.

3. **Кузнецова А.А.** Полярность и конформационный анализ три(1-нафтил)фосфина, три(2-нафтил)фосфина и их халькогенидов / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, Н.А. Белогорлова, В.А. Куимов, С.Ф. Малышева, Я.А. Верещагина // Журн. орг. химии. – 2021. – Т. 57. – № 8. – С. 1120-1131.

4. **Kuznetsova A.A.** Conformational Analysis of *N*-Alkyl-*N*-[2-(diphenylphosphoryl)ethyl]-amides of Diphenylphosphorylacetic Acid: Dipole Moments, IR Spectroscopy, DFT Study / A.A. Kuznetsova, D.V. Chachkov, O.I. Artyushin, N.A. Bondarenko, Ya.A. Vereshchagina // *Molecules*. - 2021. - V. 26. - 4825.

5. **Кузнецова А.А.** Конформационный анализ *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты в растворе / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. общ. химии. – 2022. – Т. 92. – № 1. – С. 9-16.

6. **Кузнецова А.А.** Конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. общ. химии. – 2022. – Т. 92. – № 12. – С. 1859-1867.

7. **Кузнецова А.А.** Механизм реакции получения *N*-метил-*N*-[2-(дифенилфосфорил)-этил]амида дифенилфосфорилуксусной кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журн. орг. химии. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 211-216.

В диссертации соискатель ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 115-летию со дня рождения академика Б.А. Арбузова (Казань, 2018 г.); V Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века», посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международном Марковниковском конгрессе по органической химии (г. Москва-Казань, 2019 г.); Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2020» (Москва, 2020 г.); II Научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 75-летию ИОФХ им. А.Е. Арбузова и Казанского научного центра РАН (Казань, 2020 г.); Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений «KOST-2021» (Сочи, 2021); Всероссийской конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Сочи, 2021); 23 Международной конференции по химии фосфора (Ченстохова, 2021); III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова (Казань 2022); V Всероссийской с международным участием школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2022).

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по содержанию и научной новизне соответствует пункту 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.», пункту 5 в части «Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей...», пункту 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.» и пункту 11 в частях «Получение методами квантовой химии ... данных об электронной структуре, ...»

реакционной способности ...» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Выводы:**

Диссертация Кузнецовой А.А. «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трех- и четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями» отвечает критериям, установленным Порядком присуждения ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», и требованиям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трех- и четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями» является научно-квалификационной работой, в которой получены данные о полярности и строении в растворе новых или малоизученных соединений трёх- и четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и ароматическими заместителями, которые могут быть использованы для прогнозирования и оценки комплексообразующей и реакционной способности этих соединений, установления механизмов реакций с их участием, а также для получения различных соотношений структура–свойство. Также в работе проведено теоретическое исследование реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов, результаты которого могут применяться для модификации процессов синтеза.

Диссертация «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трех- и четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Кузнецовой Анастасией Андреевной рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Присутствовало на заседании 24 чел., в том числе 5 докторов наук, 11 кандидатов наук.

Результаты голосования: за 23 чел., против – 0 чел., воздержались – 1 чел., протокол от «16» июня 2023 г. № 19

Председательствующий на заседании

Зиганшин М.А.  
Директор химического института,  
д.х.н., доцент

Секретарь заседания

Хабибуллина А.Р.  
Инженер кафедры физической химии

Заместитель руководителя основного структурного подразделения, в полномочия которого входят вопросы по научной деятельности

Челнокова И.А.  
Заместитель директора по научной деятельности, к.х.н., доцент