

На правах рукописи

ИСМАГИЛОВА РЕЗЕДА РАФИСОВНА

**КОНФОРМАЦИИ И МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ
ЧЕТЫРЕХКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА СО СВЯЗЯМИ P=X (X = O, S, Se)
И ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ
С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2021

Работа выполнена 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.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Верещагина Яна Александровна

Официальные оппоненты: **Гаврилова Елена Леонидовна,**
доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой органической химии Казанского национального исследовательского университета, г. Казань

Лодочникова Ольга Александровна,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Защита диссертации состоится «**16**» марта 2022 года в **14.30 часов** на заседании диссертационного совета 24.1.225.01 при Федеральном исследовательском центре «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН и на сайте www.iopc.ru.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, учёному секретарю диссертационного совета (e-mail: toropchina@iopc.ru).

Автореферат разослан «__» января 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



Торопчина Асия Васильевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последнее время химическая наука совершила огромный рывок вперед, возникли новые направления ее развития, однако по-прежнему актуальными остаются разделы физической и теоретической элементоорганической химии, связанные с установлением пространственной и электронной структуры молекул. Химические и физические свойства веществ, их физиологическая и биологическая активность, реакционная способность, а также межмолекулярные и внутримолекулярные электронные взаимодействия напрямую зависят от особенностей пространственного строения. Исследование взаимосвязи строения и реакционной способности элементоорганических соединений (ЭОС) и установление механизмов реакций с их участием являются **актуальной** научной проблемой.

Интерес к соединениям четырехкоординированного фосфора, среди которых фосфорил- и тиофосфорилфункционализованные енаминокетоны и ацетамиды, производные селено- и диселенофосфиновой кислот, вторичные фосфинхалькогениды, обусловлен их применением в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, строительных блоков в элементоорганическом синтезе. Внутрикмплексные соединения триэтаноламина – сил- и герматраны и их бициклические аналоги – оканы и моноциклические – гипоатраны обладают уникальными физическими и химическими свойствами, а также разнообразной биологической активностью; атраны нашли применение в качестве важных полифункциональных реагентов, катализаторов в процессах получения полиуретанов.

Сочетание физических методов (дипольные моменты, ИК спектроскопия) с квантово-химическими расчетами обеспечивает комплексный подход к исследованию строения элементоорганических соединений с несколькими осями внутреннего вращения в растворе и способствует изучению реакционной способности этих соединений.

Несмотря на довольно продолжительную историю исследования строения элементоорганических соединений, вопросы, касающиеся конформационного анализа, внутримолекулярных взаимодействий и особенно механизмов реакций новых и (или) малоизученных классов ЭОС, в том числе фосфорил-, тиофосфорил- и селенофосфорилорганических соединений и атрановых систем не теряют **актуальности**, чему во многом способствует развитие методов квантовой химии. Получение фундаментальных данных по экспериментальной полярности элементоорганических соединений в растворе способствует установлению их строения и реакционной способности. Теоретическое обоснование имеющихся экспериментальных данных о конформациях ЭОС остается актуальной задачей для изучения их координирующих свойств и объяснения механизмов реакций с их участием.

Степень разработанности темы исследования. В современной научной литературе преобладают работы, в которых устанавливаются структуры молекул и определяется конформационный состав ЭОС с помощью различных методов спектроскопии или рентгеноструктурного анализа, иногда используются методы квантовой химии.

Зачастую отсутствует описание полной конформационной картины для различных рядов соединений, и не применяются комплексные подходы для исследования пространственного строения и реакционной способности веществ. Теоретические исследования конформаций ЭОС, особенно в растворе, и механизмов реакций с их участием представлены немногочисленными примерами. Данные факты обуславливают необходимость и важность комплексного исследования пространственного и электронного строения ЭОС со многими осями внутреннего вращения в растворе и последующего изучения механизмов реакций с их участием.

Целью работы являются определение полярности, экспериментальный и теоретический конформационный анализ не изученных ранее соединений четырехкоординированного фосфора; установление механизмов реакций соединений пятивалентного четырехкоординированного фосфора, гипервалентных кремний- и германийорганических соединений с нуклеофильными реагентами.

Для достижения поставленных целей были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определение полярности, теоретический и экспериментальный конформационный анализ не изученных ранее соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se – функционализированных енаминокетонов, замещенных ацетамидов, производных селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот.
2. Теоретическое исследование механизма реакций присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам.
3. Теоретическое исследование реакций замещенных силатранов и герматранов и их квази- и гипоаналогов с водой и спиртами (метанолом и этанолом).

Научная новизна работы заключается в следующем:

- **впервые** определены полярность и строение в растворе не изученных ранее функционализированных енаминокетонов. Установлено, что 3-((2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-он существует в виде предпочтительного *Z*-изомера; для 3-((2-((дифенилфосфорил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она и 3-((2-((дифенилфосфоротиоил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она реализуется конформационное равновесие с преобладанием *E*-форм. Предпочтительные изомеры стабилизированы внутримолекулярными водородными связями.
- **впервые** определена полярность и проведен конформационный анализ замещенных ацетамидов – 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)ацетамида, 2-(дифенилтио-

фосфорил)-*N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)ацетамида, *N*-(2-((дифенил-тиофосфорил)метил)фенил)-2-(дифенилфосфорил)ацетамида и *N,N'*-(1,2-фенилен)бис(2-(дифенилфосфорил)ацетамида). Установлено их существование в растворе в конформационном равновесии нескольких форм, стабилизированных благодаря внутримолекулярным связям $P=X\cdots H-N$ ($X = O, S$), $P=O\cdots H-C_{sp^3}$ и $C=O\cdots H-C_{Ph}$ и дополнительно за счет p,π -сопряжения в конформерах с нулевой ΔE .

– **впервые** определена полярность в растворе *O*-фенилдифенилэтилфосфиноселеноата, *O*-(нафтален-1-ил)дифенилэтилфосфиноселеноата, *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноата, *S*-фенилдифенилэтилфосфиноселеноата и амида *P,P*-дифенилэтил-*N*-фенилфосфиновой кислоты. В результате конформационного анализа установлено их существование в виде конформационного равновесия незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи $P=Se$; заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя в фосфиноселенитоате обусловлена внутримолекулярным взаимодействием $Se\cdots H$.

– **впервые** определена полярность *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот и осуществлен их конформационный анализ. В растворе эти диорганодиселенофосфинаты существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи $P=Se$. Наличие заслоненных *цис*-конформаций объясняется образованием внутримолекулярных связей $H\cdots Se$ с участием атома водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена $P=Se$ группы.

– установлен механизм реакций присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам. Согласно расчетам методом DFT B3PW91/6-31G(d) эти реакции протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние и приводят к образованию третичных фосфинхалькогенидов. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами.

– **впервые** проведен конформационный анализ и установлено строение в растворе замещенных силатранов и герматранов, а также их квази- и гипоаналогов, которые представляют собой классические атрановые системы, где атом кремния или германия имеет структуру уплощенного тетраэдра, заместитель при нем занимает аксиальное положение, азотсодержащие фрагменты также уплощены.

– **впервые** теоретически исследованы реакции присоединения воды, метанола, этанола к замещенным силатранам, герматранам, их квази- и гипоаналогам. Найдено, что реакции протекают по

одному механизму в одну стадию с образованием предреакционных комплексов, далее трансформирующихся в переходные состояния, которые при дальнейшем разрыве одной из связей Si(Ge)–O ведут к образованию продуктов реакций. Установлена существенная роль энтальпийной составляющей в этих реакциях; найдено, что с уменьшением электроотрицательности заместителей атрановых структур возрастает величина энтальпии активации.

Теоретическая и практическая значимость. Исследование пространственной и электронной структуры элементарноорганических соединений представляет теоретический и практический интерес, поскольку способствует выяснению механизмов реакций дальнейшего комплексообразования с их участием. Производные изученных соединений используются в качестве разнообразных эффективных лигандов в комплексообразовании различного и многоцелевого назначения. Основные результаты и выводы, содержащиеся в работе, могут быть использованы химиками-синтетиками при создании лигандов для дизайна металлокомплексных структур. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие общей теории конформационного анализа элементарноорганических соединений, а найденные значения дипольных моментов новых соединений дополняют базу данных по полярности молекул.

Методология и методы исследования. Для выполнения диссертационной работы применялся комплекс физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химические расчеты (метод теории дифференциала плотности DFT B3PW91 с использованием различных базисов).

Положения, выносимые на защиту.

– Результаты экспериментального и теоретического конформационного анализа фосфор-, кремний- и германийорганических соединений: полярность и конформации исследованных объектов, а также энергетические и геометрические параметры реализующихся конформеров.

– Результаты исследования механизма реакций присоединения вторичных фосфинхалькогенидов методом DFT B3PW91/6-31G(d): возможные пути протекания реакций, данные об энергиях активации элементарных стадий, пространственной структуре реагентов, переходных состояний и продуктов.

– Теоретические данные по установлению механизма реакций взаимодействия соединений гипервалентных кремния и германия с молекулами воды, метанола и этанола методом B3PW91/6-311++G(df,p): возможные пути протекания реакций, данные об энергиях активации элементарных стадий, пространственной структуре реагентов, переходных состояний и продуктов.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных в работе научных результатов подтверждается сопоставлением и непротиворечивым согласием всех данных, полученных комплексом экспериментальных физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химическими расчетами.

Апробация результатов. Полученные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015 г.), I Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, 2015 г.), 21 и 22 Международных конференциях по химии фосфора (Казань, 2016 г.; Будапешт, Венгрия, 2018 г.), 254-м Национальном собрании Американского химического общества (Вашингтон, США, 2017 г.), XX Молодежной школе-конференции по органической химии (Казань, 2017 г.), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2017» (Москва, 2017 г.), VIII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы" (Казань, 2017 г.), научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 115-лет. со дня рождения академика Б.А. Арбузова (Казань, 2018 г.), 3 Международной школе-семинаре «От эмпирической к предсказательной химии» (Казань, 2018 г.), Международном Марковниковском конгрессе по органической химии (г. Москва-Казань, 2019 г.), V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов (Санкт-Петербург, 2019 г.), XXI Менделеевском Конгрессе по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, и тезисы 15 докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка, 16 схем и 32 таблицы. Список литературы содержит 173 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений А и Б, в которых приведены, соответственно, список исследованных соединений и графики зависимостей диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления раствора от массовой доли вещества для некоторых исследованных соединений.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке целей и задач, анализе и обобщении полученных результатов исследования, формулировке выводов, написании статей и тезисов докладов. Вся экспериментальная работа, представленная в диссертации, выполнена автором лично или при его непосредственном участии. Квантово-химические расчеты проведены автором и частично совместно с к.х.н. Чачковым Д.В.

Диссертационная работа выполнена 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. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-03-00067-а, 16-03-

00100-а) и частично за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Верещагиной Я.А. и д.х.н. Ишмаевой Э.А. за ценные советы и помощь при выполнении и написании диссертационной работы. Автор глубоко признателен к.х.н. Чачкову Д.В. за внимательное отношение и помощь при проведении квантово-химических исследований, обсуждении и интерпретации полученных данных. Автор благодарит к.х.н. Артюшина О.И., к.х.н. Шарову Е.В. (Москва, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН), академика РАН Трофимова Б.А., профессора Гусарову Н.К., д.х.н. Малышеву С.Ф. (Иркутск, ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН) за предоставленные для исследования соединения; к.ф.-м.н. Климовицкого А.Е. (Казань, КФУ) за регистрацию ИК спектров; аспиранта Кузнецову А.А. и Веденееву Е.А. за участие в эксперименте. Автор глубоко признателен коллективу кафедры физической химии за содействие в выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

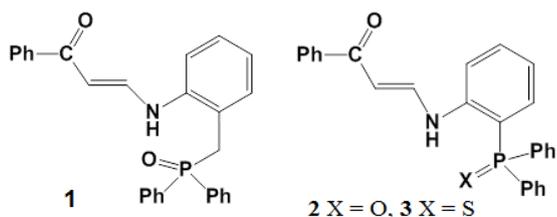
Введение включает обоснование актуальности темы исследования, формулировку цели и задач диссертационной работы, ее научную новизну и теоретическую и практическую значимость. В **первой главе** представлены данные по определению полярности и конформационному анализу соединений P(V), содержащих связи P=O и P=S: (тио)фосфорилированных енаминокетонов и дифенил(тио)фосфорилфункционализованных ацетамидов. **Вторая глава** посвящена определению полярности, конформационному анализу и теоретическому исследованию механизмов реакций фосфорорганических соединений со связями P=Se с нуклеофильными реагентами. Установление строения и механизмов реакций сил(герм)атранов, сил(герм)оканов и гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами – водой, метанолом и этанолом, данные геометрических и термодинамических параметров этих реакций обсуждаются в **третьей главе**. В **четвертой главе** представлена экспериментальная часть диссертационной работы.

1 Конформационный анализ соединений четырехкоординированного P(V)

со связями P=O и P=S

Фосфорорганические соединения P(V) находят широкое применение в координационной химии в качестве эффективных лигандных систем. Фосфорсодержащие комплексы активно применяются как экстрагенты в различных процессах разделения соединений, в качестве волоконно-оптических материалов, в гомогенном катализе. Определение строения подобных лигандов решает проблему установления структур получаемых в дальнейшем комплексов и предсказания их реакционной способности.

1.1 Полярность и строение фосфорил- и тиофосфорилзамещенных енаминокетонов



P(X)-функционализированные енаминокетоны (X = O, S) представляют собой моноанионные триденатные лиганды, наделяющие комплексы такими свойствами, как устойчивость к атмосферному воздействию, растворимость в органических растворителях,

летучесть. Большинство производных енаминокетонов по результатам данных РСА, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии существуют в виде кетоаминной формы. Для этих соединений характерна *E,Z*-изомерия относительно двойной углерод-углеродной связи. С целью установления строения определена полярность, проведен комплексный теоретический и экспериментальный конформационный анализ 3-((2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она **1**, 3-((2-(дифенилфосфорил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она **2** и 3-((2-(дифенилфосфоротиоил)фенил)амино)-1-фенилпроп-2-ен-1-она **3** методами дипольных моментов, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)].

По данным теоретических расчетов в енаминокетоне **1** реализуется конформационное равновесие *E*- и *Z*-форм, с преобладанием *Z*-изомеров. Обратная картина наблюдается для соединений **2** и **3**, где предпочтительными являются *E*-изомеры (рис. 1, 2). Это подтверждается и литературными данными ЯМР ^1H и ^{31}P спектров соединений **2** и **3**. Сопоставление данных ИК-спектроскопии кристаллических и жидких образцов, а также их растворов различной концентрации, свидетельствуют о том, что в жидком состоянии и растворах соединения **2** и **3** существуют в виде смеси конформеров (рис. 1), а соединение **1** конформационно однородно.

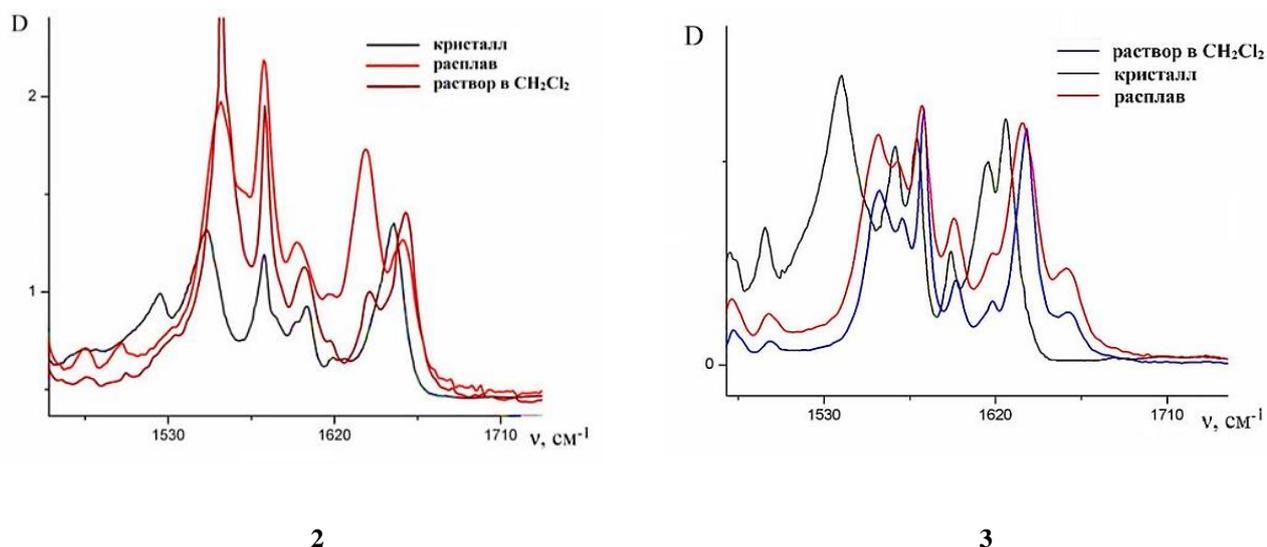


Рис. 1 – ИК спектры соединений **2** и **3** в разных агрегатных состояниях

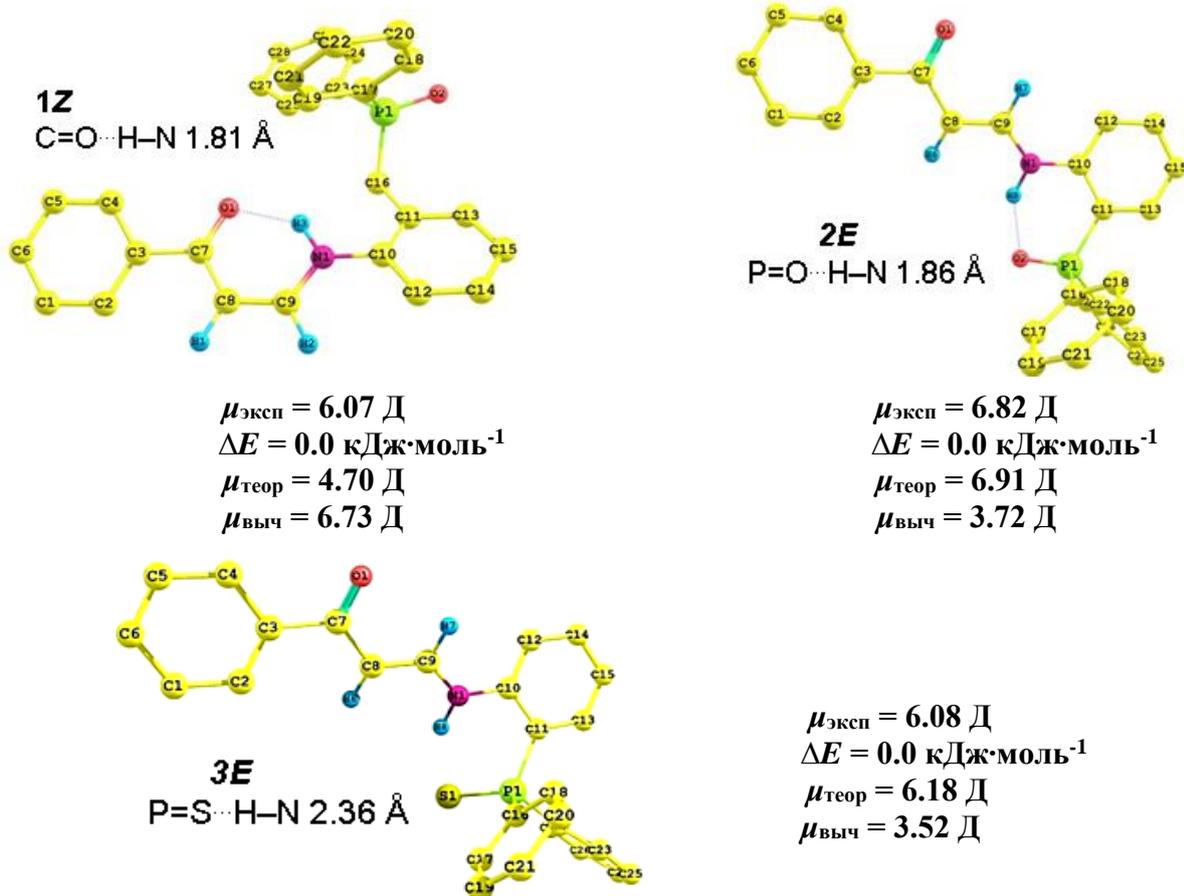
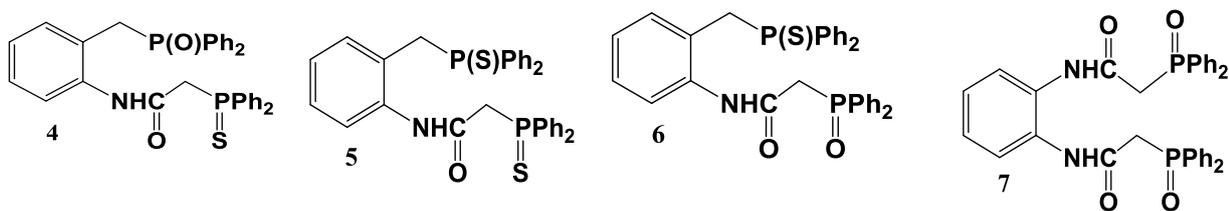


Рис. 2– Энергетически предпочтительные изомеры соединений **1-3** (атомы Н фенильных колец опущены) [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)]

Таким образом, в растворе енаминокетон **1** с удлинённым алкилфосфорильным заместителем конформационно однороден и существует в виде предпочтительного *Z*-изомера с внутримолекулярными водородными связями (ВВС) C=O···H-N. Для енаминокетонов **2** и **3** реализуется конформационное равновесие с преобладанием *E*-форм с ВВС P=X···H-N (X = O, S).

1.2 Полярность и строение P(X)-модифицированных (X = O, S) *N*-арилкарбомоилметилфосфиноксидов и сульфидов

Определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ (тио)фосфорилфункционализированных ацетамидов 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилфосфорил)метил)фенил)ацетамида **4**, 2-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)ацетамида **5**, *N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)-2-(дифенилфосфорил)ацетамида **6** и *N,N'*-(1,2-фенилен)бис(2-(дифенилфосфорил)ацетамида) **7**.



Для каждого соединения **4-7** путем квантово-химических расчетов были найдены энергетически предпочтительные конформеры, рассчитаны их энергетические характеристики и величины дипольных моментов (рис. 3).

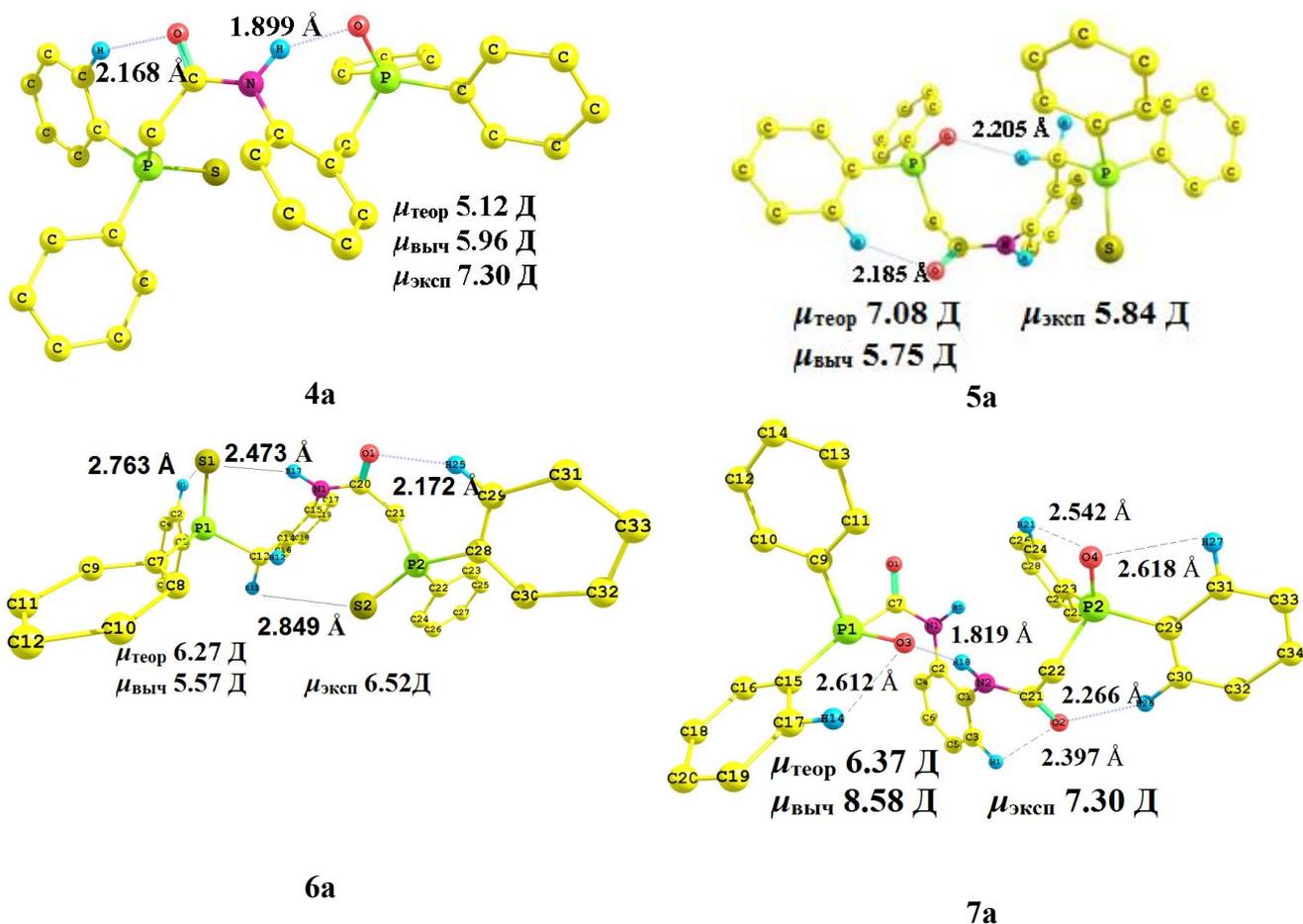


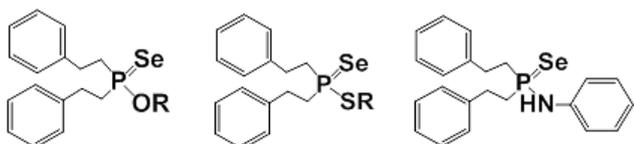
Рис. 3 – Конформеры **4-7** с $\Delta E = 0.0$ кДж·моль⁻¹ (некоторые атомы водорода опущены) по данным ВЗРW91/6-311++G(df,p)

Согласно теоретическим расчетам замещенные ацетамиды **4-7** существуют в конформационном равновесии нескольких форм с образованием внутримолекулярных связываний P=X···N–N (X=O, S), P=O···N–C_{sp3} и C=O···N–C_{sp2}. Энергетически предпочтительные конформеры (рис.5) дополнительно стабилизированы за счет p,π-сопряжения.

2 Производные селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот: конформации и механизмы реакций

Различные эфиры, тиоэфиры и амиды халькогенофосфиновых кислот представляют практический интерес и находят широкое применение в синтезе лекарственных препаратов, в получении комплексов металлов, в производстве полимерных материалов, а также в качестве строительных блоков в органическом и элементоорганическом синтезе. Теоретическое обоснование имеющихся экспериментальных данных о конформациях фосфинхалькогенидов, в частности, фосфинселенидов, остается актуальной задачей для изучения их координирующих свойств и предсказания механизмов реакций с их участием.

2.1 Структура и полярность производных бис(2-фенилэтил)селенофосфиновой кислоты



8 R = Ph,
9 R = naphthyl

10 R = Et,
11 R = Ph

12

Определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ ранее неизвестных *O*-(нафта-1-ил)дифенэтилфосфиноселеноата **9**, *S*-этилдифенэтилфосфиноселеноата **10**, *S*-фенилдифенэтилфосфиноселеноата **11** и амида *P,P*-дифенэтил-*N*-фенилфосфиновой кислоты **12** методом дипольных моментов и теоретических расчетов [B3PW91/6-311++G(df,p)].

Найденные конформеры хорошо вписываются в общую конформационную картину, характерную для соединений четырехкоординированного фосфора (рис. 4).

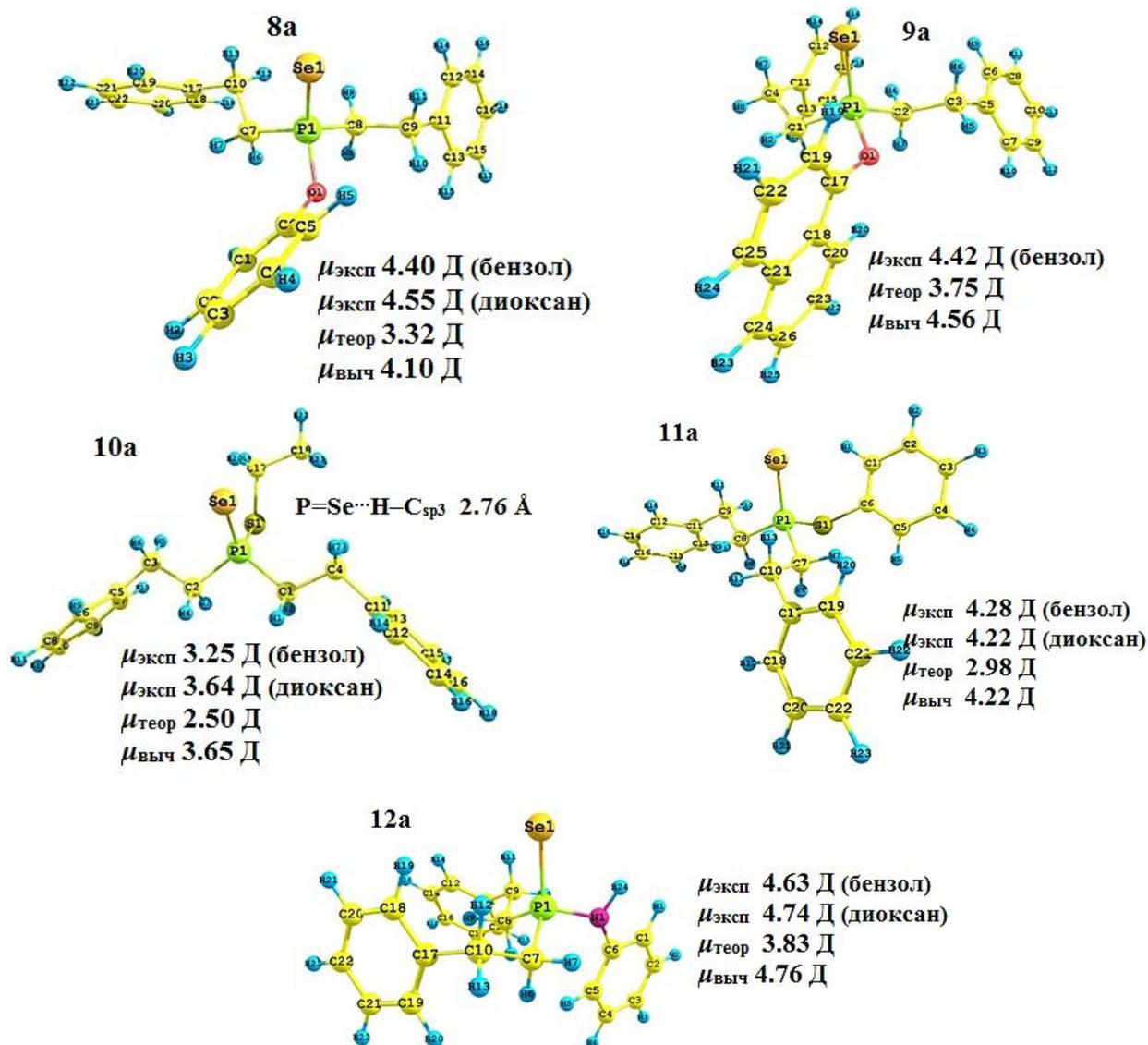
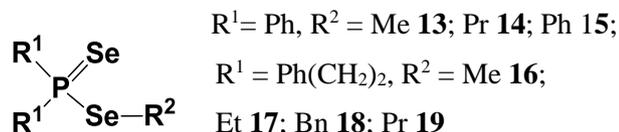


Рис. 4 – Конформеры соединений **8-12** с $\Delta E = 0.0$ кДж·моль⁻¹

Все заместители имеют *gou, gou, gou*-ориентацию относительно P=Se группы. Исключение составляют *цис*-ориентированный тиоэтильный заместитель в **10**, что благоприятно для осуществления ВВС P=Se...H-C_{sp3}, и *транс*-ориентированная связь N-C_{Ph}, в соединении **12**.

С целью объяснения занижения значений $\mu_{\text{теор}}$ по сравнению с $\mu_{\text{эксп}}$ был рассчитан димер **8**: снижение энергии в димере составило $36.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (B3PW91/6-31G(d)). В димере **8** образуются контакты между атомом селена группы P2=Se2 одной из молекул и различными атомами водорода, как внутримолекулярных, так и межмолекулярных, стабилизирующих структуру димера. Следовательно, несколько меньшее значение теоретического дипольного момента (ДМ) может быть обусловлено частичной димеризацией молекул в растворе.

2.2 Полярность и конформационный анализ Se-эфиров диселенофосфиновых кислот в растворе



Определена полярность и осуществлен конформационный анализ Se-метилдифенилдиселенофосфината **13**,

Se-пропилдифенилдиселенофосфината **14**, Se-фенилдифенилдиселенофосфината **15**, Se-метилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **16**, Se-этилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **17**, Se-бензилбис(2-фенилэтил)диселенофосфината **18** и Se-пропилдифенилэтилдиселенофосфината **19**, использованного в расчетах в качестве аналога соединения **14**.

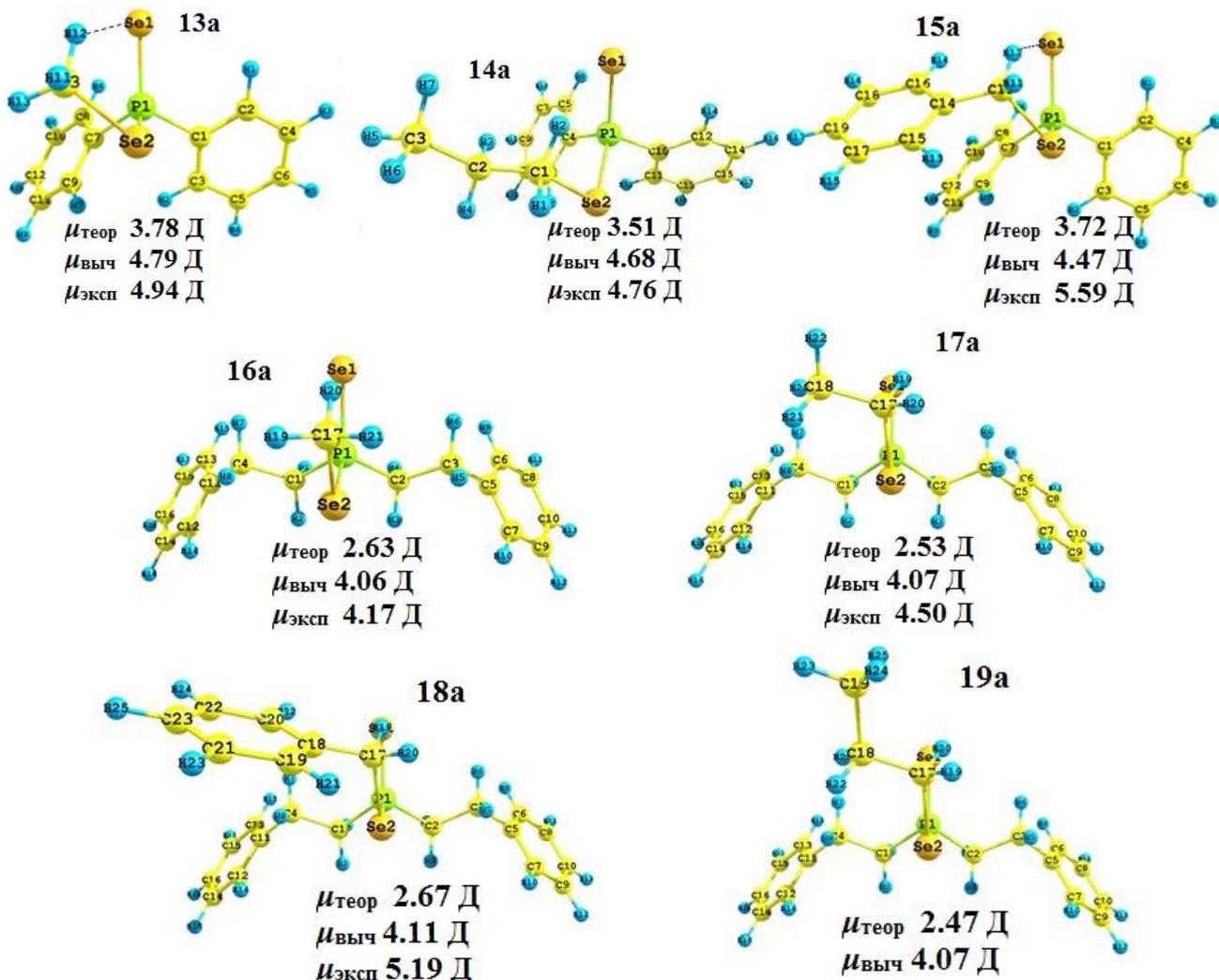


Рис. 5 – Структуры предпочтительных конформеров **13-19** [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)].

Анализ теоретических и экспериментальных данных свидетельствует, что соединения **13-19** существуют в растворе в виде конформационной смеси, наиболее выгодными являются структуры с *гош*- или *цис*-ориентациями заместителя R²-Se относительно связи P=Se (рис. 5). Заслоненная *цис*-ориентация заместителей обусловлена наличием внутримолекулярной водородной связи между атомом селена P=Se группы и одним из атомов водорода при C_{sp3} Se-алкильного (**13, 14, 16, 17, 19**) или Se-бензильного (**15, 18**) фрагмента.

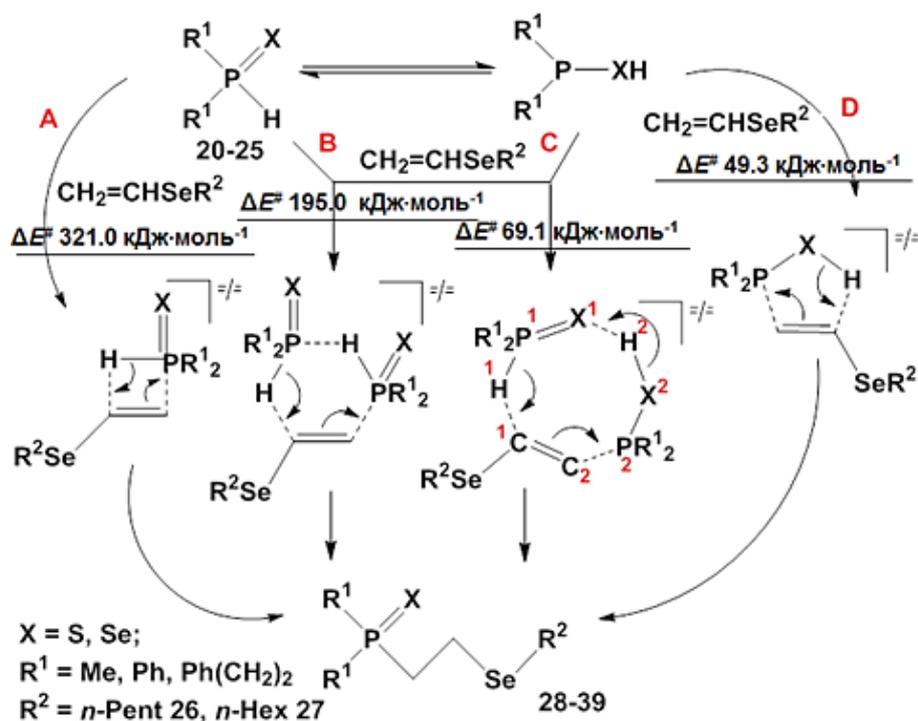
Для объяснения заниженных значений теоретических ДМ был осуществлен теоретический конформационный анализ соединений **13-19** с использованием моделей IPCM и CPCM, учитывающих влияние растворителя - бензола. Расчет показал, что вклад эффекта сольватации при оценке термодинамических характеристик стабильных конформеров диселенофосфинатов **13-19** является не существенным, особенно в случае растворителей с низкой полярностью.

2.3 Механизм присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам

С целью теоретического обоснования механизма реакций, присоединение вторичных фосфинсульфидов **20-22** и фосфинселенидов **23-25** к алкилвинилселенидам **26, 27** было исследовано методом DFT

V3PW91/6-31G(d).

Согласно квантово-химическим расчетам таутомеры со связью P=X для **20-25** энергетически более предпочтительны, однако реакции присоединения с участием P-XH форм протекают с более низким энергетическим барьером (выигрыш в энергии от 4 до 21 кДж·моль⁻¹ в зависимости от заместителя). Совместный учёт двух факторов – величины барьера переходного состояния и энергетической предпочтительности таутомеров – позволяет выбрать в качестве оптимального именно путь C: атом водорода от группы P-Se-H уходит к P=Se, еще один водород – от H-P=Se уходит к алкену и затем к P-Se-H (уходит из реакции в неизменном виде). В таком случае, в реакции участвуют оба таутомера, образуя совместно с молекулой винилселенида переходное состояние, трансформирующееся в стабильный продукт реакции. Реакции присоединения протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, стабилизированное внутримолекулярными водородными связываниями.



3 Механизм реакций соединений гипервалентных Si и Ge - атранов и их аналогов - с нуклеофильными реагентами

Гетероциклические соединения гипервалентных атомов, прежде всего внутримолекулярные соединения триэтанолamina – металлaтраны обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые обусловлены их необычной тригонально-бипирамидальной структурой с трансаннулярной связью азот-элемент и наличием аксиального фрагмента. Несмотря на долгую историю развития химии атрановых систем, вопросы, затрагивающие их пространственное и электронное строение, а также механизмы реакций с их участием не теряют актуальности, и этому во многом способствует развитие методов квантовой химии. Уникальная структура атрановых систем делает их устойчивыми к влаге по сравнению с ациклическими аналогами. Однако в литературе имеется ограниченное количество работ по исследованию гидролитической устойчивости этих систем.

3.1 Гидролиз силатранов и герматранов и их аналогов – оканов и гипоатранов

Проведено теоретическое исследование реакции гидролиза 1-замещенных сил(герм)атранов **40-51**, дизамещенных квазисил(герм)атранов (сил(герм)оканов) **52-67** и 1,1,1-замещенных гипосил(герм)атранов **68-79** методом DFT B3PW91/6-311G++(df,p) (табл. 1).

Табл. 1 – Механизм реакции гидролиза атранов **40-51**, оканов **52-67** и гипоатранов **68-79**. Приведены значения энтальпии активации (кДж·моль⁻¹) реакций гидролиза

<p>40-51</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>X = Si, Y</th> <th>ΔH^\ddagger</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>40 F</td><td>71.4</td></tr> <tr><td>41 Cl</td><td>73.5</td></tr> <tr><td>42 Br</td><td>72.9</td></tr> <tr><td>43 OClO₃</td><td>66.4</td></tr> <tr><td>44 ONO₂</td><td>75.1</td></tr> <tr><td>45 SCN</td><td>81.0</td></tr> </tbody> </table>	X = Si, Y	ΔH^\ddagger	40 F	71.4	41 Cl	73.5	42 Br	72.9	43 OClO₃	66.4	44 ONO₂	75.1	45 SCN	81.0	<table border="1"> <thead> <tr> <th>X = Ge, Y</th> <th>ΔH^\ddagger</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>46 F</td><td>61.8</td></tr> <tr><td>47 Cl</td><td>66.9</td></tr> <tr><td>48 Br</td><td>67.3</td></tr> <tr><td>49 OClO₃</td><td>57.7</td></tr> <tr><td>50 ONO₂</td><td>67.8</td></tr> <tr><td>51 SCN</td><td>73.1</td></tr> </tbody> </table>	X = Ge, Y	ΔH^\ddagger	46 F	61.8	47 Cl	66.9	48 Br	67.3	49 OClO₃	57.7	50 ONO₂	67.8	51 SCN	73.1				
X = Si, Y	ΔH^\ddagger																																	
40 F	71.4																																	
41 Cl	73.5																																	
42 Br	72.9																																	
43 OClO₃	66.4																																	
44 ONO₂	75.1																																	
45 SCN	81.0																																	
X = Ge, Y	ΔH^\ddagger																																	
46 F	61.8																																	
47 Cl	66.9																																	
48 Br	67.3																																	
49 OClO₃	57.7																																	
50 ONO₂	67.8																																	
51 SCN	73.1																																	
<p>52-67</p>	<table border="1"> <tbody> <tr><td>52 F</td><td>50.9</td></tr> <tr><td>53 Cl</td><td>57.5</td></tr> <tr><td>54 Br</td><td>56.8</td></tr> <tr><td>55 OClO₃</td><td>29.7</td></tr> <tr><td>56 ONO₂</td><td>59.4</td></tr> <tr><td>57 SCN</td><td>44.8</td></tr> <tr><td>58 O₂CO</td><td>39.5</td></tr> <tr><td>59 O₂SO₂</td><td>37.5</td></tr> </tbody> </table>	52 F	50.9	53 Cl	57.5	54 Br	56.8	55 OClO₃	29.7	56 ONO₂	59.4	57 SCN	44.8	58 O₂CO	39.5	59 O₂SO₂	37.5	<table border="1"> <tbody> <tr><td>60 F</td><td>26.2*</td></tr> <tr><td>61 Cl</td><td>38.6</td></tr> <tr><td>62 Br</td><td>41.1</td></tr> <tr><td>63 OClO₃</td><td>7.6</td></tr> <tr><td>64 ONO₂</td><td>48.6</td></tr> <tr><td>65 SCN</td><td>31.8</td></tr> <tr><td>66 O₂CO</td><td>20.7</td></tr> <tr><td>67 O₂SO₂</td><td>18.6</td></tr> </tbody> </table>	60 F	26.2*	61 Cl	38.6	62 Br	41.1	63 OClO₃	7.6	64 ONO₂	48.6	65 SCN	31.8	66 O₂CO	20.7	67 O₂SO₂	18.6
52 F	50.9																																	
53 Cl	57.5																																	
54 Br	56.8																																	
55 OClO₃	29.7																																	
56 ONO₂	59.4																																	
57 SCN	44.8																																	
58 O₂CO	39.5																																	
59 O₂SO₂	37.5																																	
60 F	26.2*																																	
61 Cl	38.6																																	
62 Br	41.1																																	
63 OClO₃	7.6																																	
64 ONO₂	48.6																																	
65 SCN	31.8																																	
66 O₂CO	20.7																																	
67 O₂SO₂	18.6																																	
<p>68-79</p>	<table border="1"> <tbody> <tr><td>68 F</td><td>34.2</td></tr> <tr><td>69 Cl</td><td>39.9</td></tr> <tr><td>70 Br</td><td>42.2</td></tr> <tr><td>71 OClO₃</td><td>1.4</td></tr> <tr><td>72 ONO₂</td><td>45.0</td></tr> <tr><td>73 SCN</td><td>21.4</td></tr> </tbody> </table>	68 F	34.2	69 Cl	39.9	70 Br	42.2	71 OClO₃	1.4	72 ONO₂	45.0	73 SCN	21.4	<table border="1"> <tbody> <tr><td>74 F</td><td>16.2</td></tr> <tr><td>75 Cl</td><td>30.8</td></tr> <tr><td>76 Br</td><td>35.6</td></tr> <tr><td>77 OClO₃</td><td>-8.9</td></tr> <tr><td>78 ONO₂</td><td>40.4</td></tr> <tr><td>79 SCN</td><td>15.9</td></tr> </tbody> </table>	74 F	16.2	75 Cl	30.8	76 Br	35.6	77 OClO₃	-8.9	78 ONO₂	40.4	79 SCN	15.9								
68 F	34.2																																	
69 Cl	39.9																																	
70 Br	42.2																																	
71 OClO₃	1.4																																	
72 ONO₂	45.0																																	
73 SCN	21.4																																	
74 F	16.2																																	
75 Cl	30.8																																	
76 Br	35.6																																	
77 OClO₃	-8.9																																	
78 ONO₂	40.4																																	
79 SCN	15.9																																	

Осуществлен конформационный анализ исходных атранов, оканов и гипоатранов и продуктов их гидролиза. Реагенты представляют собой классические атрановые системы, где атом кремния или германия имеет структуру уплощенного тетраэдра, заместитель при нем занимает аксиальное положение, азотсодержащие фрагменты также уплощены.

В качестве примера на рис. 6 приведена схема реакции гидролиза бромгерматрана **48**, фторсилокана **52** и циангипосилатрана **73**. Гидролиз **40-79** протекает в одну стадию с образованием предреакционного комплекса между исходным атраном/оканом/гипоатраном и молекулой воды, который трансформируется в переходное состояние. В результате разрыва одной из связей Si(Ge)–O образуется продукт реакции. Молекулы продуктов гидролиза стабилизированы донорным взаимодействием N→Si или N→Ge, а также внутримолекулярными водородными связями O5⋯H12.

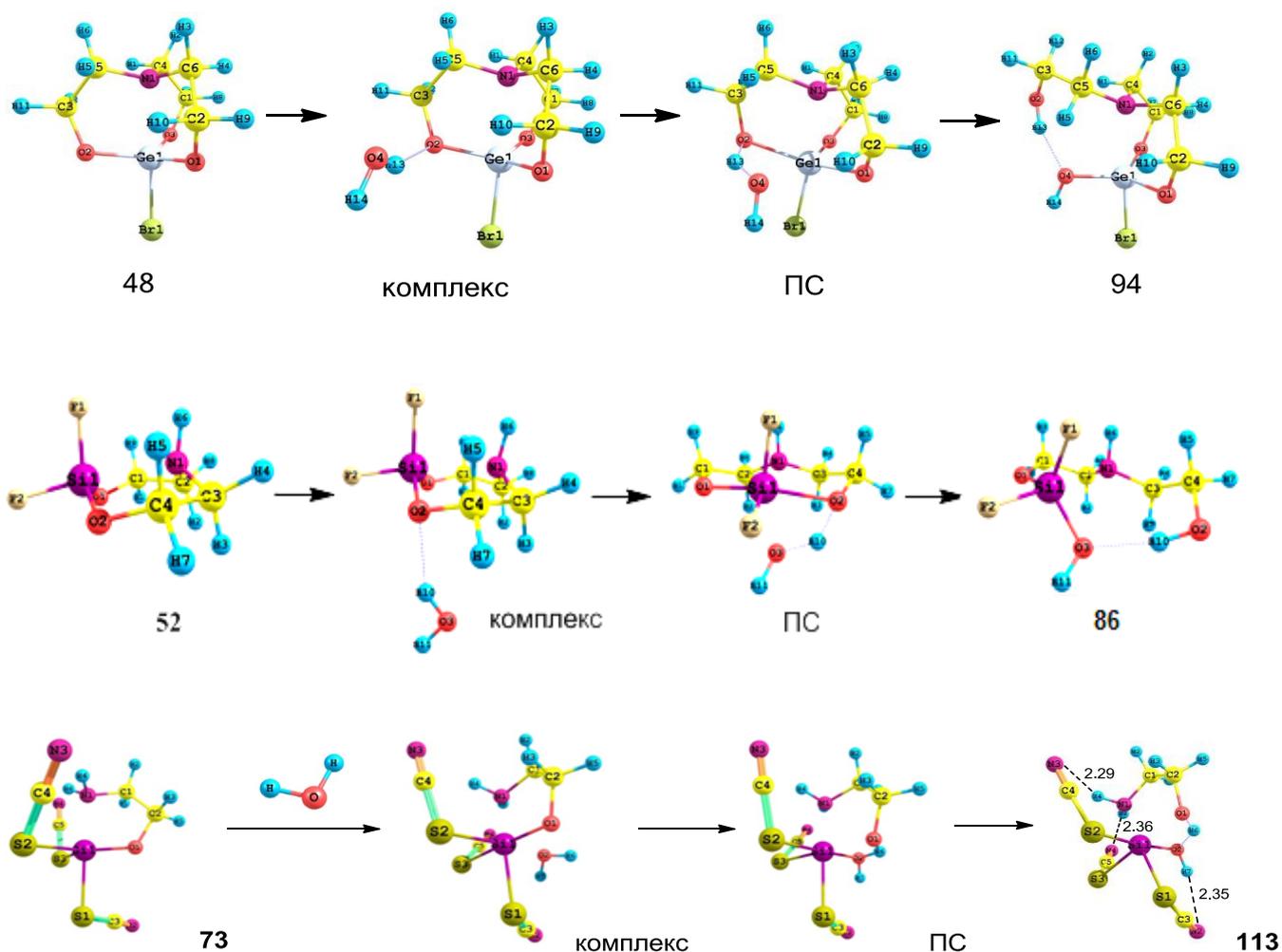


Рис. 6 – Механизм реакций гидролиза **48**, **52**, **73** по данным DFT расчетов

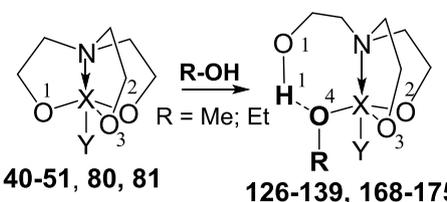
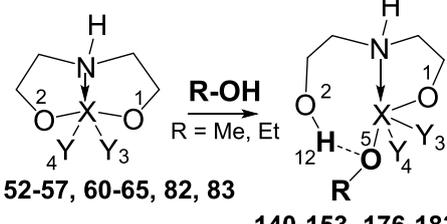
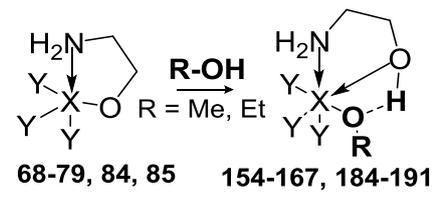
3.2 Реакции замещенных атранов и их квази- и гипоаналогов со спиртами

Механизм реакций атранов **40-51**, **80**, **81** с одной молекулой спирта (метанола/этанола) по данным квантово-химических DFT B3PW91/6-311G++(df,p) расчетов представлен в табл. 2.

Реакции атрановых структур со спиртами (метанол, этанол) так же, как и с водой, протекают в одну стадию через 4-центровые предреакционные комплексы и переходные состояния $R \cdots O \cdots H \cdots O \cdots Si$ с последующим раскрытием цикла и образованием продуктов, конформации молекул которых стабилизированы трансаннулярным взаимодействием и внутримолекулярными водородными контактами.

Анализ результатов для реакций атранов, оканов и гипоатранов с водой с соответствующими данными для реакций со спиртами позволил заключить, что величины энергий активации и энергий Гиббса активации уменьшаются в рядах атраны – оканы – гипоатраны как в реакциях с водой, так и со спиртами (табл. 2, рис. 7). Например, энергии активации реакции хлорзамещенных силатрана, силокана и гипосилатрана с метанолом равны, соответственно: $\Delta E^\ddagger = 72.4, 55.1$ и 35.5 кДж·моль⁻¹ (табл. 2). Уменьшение числа циклов в молекуле в этом ряду и увеличение числа высокоэлектроотрицательных заместителей (обладающих отрицательными мезомерным и индуктивным эффектами) у атома кремния или германия приводит к сокращению длины связи N–Si или N–Ge и, следовательно, повышению ее прочности. Вероятно, этот факт наряду с наличием дативных и внутримолекулярных водородных взаимодействий объясняет высокую устойчивость замещенных атрановых структур в водно-спиртовой среде. Реакции германийсодержащих производных характеризуются меньшими энергиями активации по сравнению с кремнийсодержащими соединениями.

Табл. 2 – Механизм реакции атранов **40-51, 80, 81**, оканов **52-57, 60-65, 82, 83**, гипоатранов **68-79, 84, 85** со спиртами. Приведены значения энтальпии активации реакций

	X = Si, Y	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹		X = Ge, Y	ΔH^\ddagger , кДж·моль ⁻¹	
		MeOH	EtOH		MeOH	EtOH
 <p>40-51, 80, 81 126-139, 168-175</p>	40 F	69.3	71.4	46 F	61.5	63.3
	41 Cl	72.4	74.8	47 Cl	67.3	69.5
	42 Br	73.2	75.7	48 Br	68.7	71.1
	43 OClO₃	62.4	-	49 OClO₃	56.1	-
	44 ONO₂	71.9	-	50 ONO₂	66.3	-
	45 SCN	78.8	-	51 SCN	72.4	-
	80 OH	91.3	76.4	81 OH	56.4	58.3
	 <p>52-57, 60-65, 82, 83 140-153, 176-183</p>	52 F	48.1	50.0	60 F	24.4
53 Cl		55.1	57.1	61 Cl	38.0	43.4
54 Br		55.8	57.9	62 Br	41.5	47.6
55 OClO₃		33.7	-	63 OClO₃	14.2	-
56 ONO₂		48.6	-	64 ONO₂	37.6	-
57 SCN		49.9	-	65 SCN	38.5	-
82 OH		67.7	74.1	83 OH	42.1	53.4
 <p>68-79, 84, 85 154-167, 184-191</p>		68 F	30.8	32.1	74 F	13.4
	69 Cl	35.5	36.8	75 Cl	27.7	29.3
	70 Br	39.3	40.6	76 Br	33.4	35.2
	71 OClO₃	-4.7	-	77 OClO₃	-15.1	-
	72 ONO₂	13.9	-	78 ONO₂	3.6	-
	73 SCN	28.4	-	79 SCN	21.7	-
	84 OH	79.9	78.4	85 OH	56.9	54.8

На рис. 7 представлены энергетические диаграммы для некоторых соединений с метиловым спиртом.

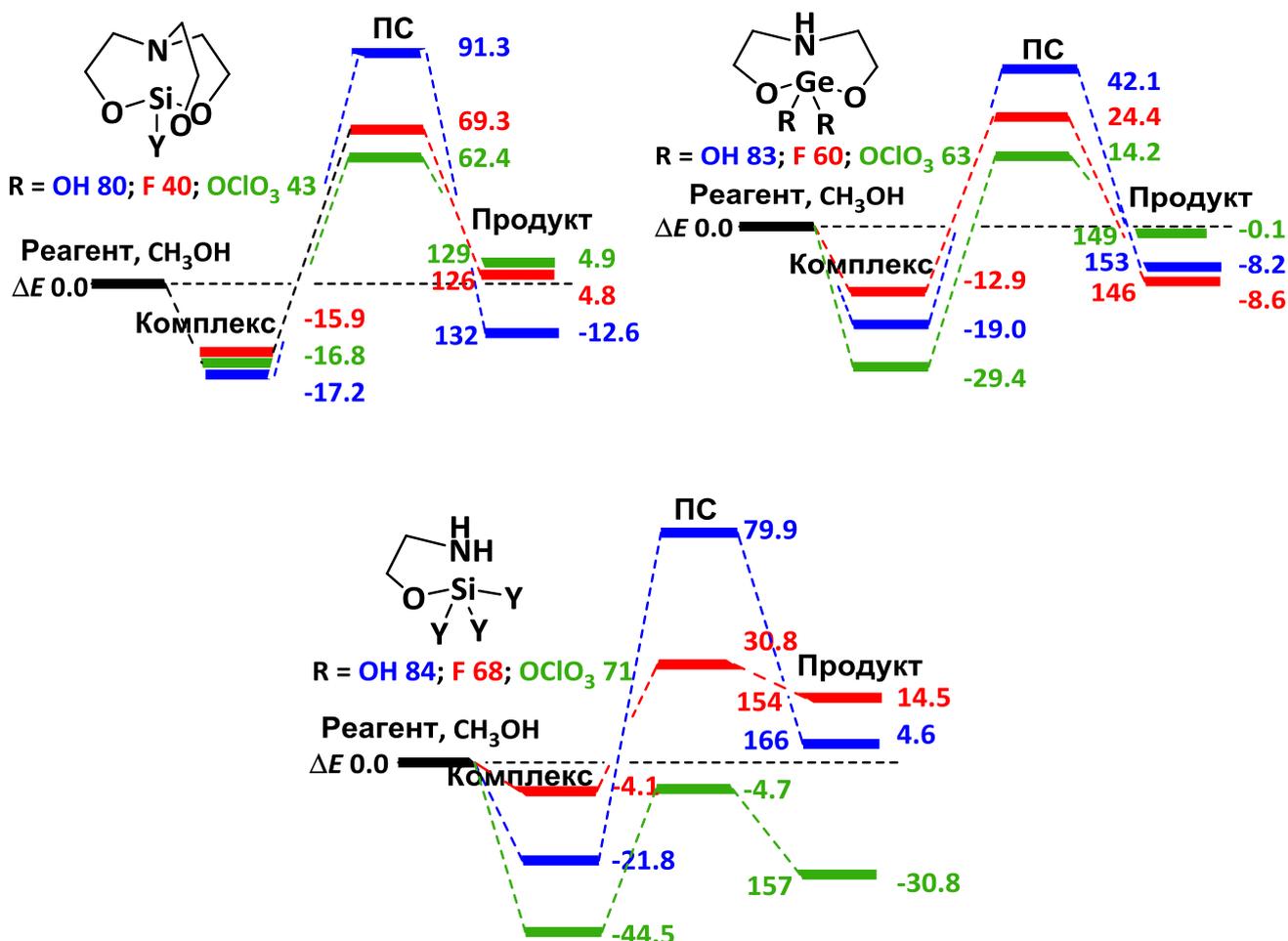


Рис. 7 - Энергетические диаграммы реакции силатранов 40, 43, 80, гермоканов 60, 63, 83 и гипосилатранов 68, 71, 84 с метанолом

Результаты теоретического конформационного анализа свидетельствуют, что кольцевые конфигурации молекул продуктов с электроотрицательными заместителями стабилизированы благодаря трансаннулярному взаимодействию N→X (X = Si, Ge) и внутримолекулярным водородным контактам с участием гетероатомов заместителей у кремния или германия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате комплексного исследования установлено, что в растворе (тио)фосфорилзамещенные енаминокетоны существуют в виде смеси изомеров, в которой преобладают *E*-изомеры с внутримолекулярной водородной связью P=X⋯H-N (X = O, S). 3-{2-[(Дифенилфосфорил)метил]фениламино}-1-фенилпроп-2-ен-1-он конформационно однороден и существует в виде *Z*-изомера с внутримолекулярной водородной связью C=O⋯H-N.

2. Определена полярность и осуществлен конформационный анализ P(X)-модифицированных (X = O, S) *N*-арилкарбомоилметилфосфиноксидов и сульфидов методами дипольных моментов и квантовой химии. Для дифенил(тио)фосфорилфункционализированных ацетамидов в рас-

творе реализуется конформационное равновесие нескольких форм с внутримолекулярными водородными связями $P=X\cdots H-N$ ($X = O, S$), $P=O\cdots H-C_{sp^3}$ и $C=O\cdots H-C_{Ph}$, в котором преобладает энергетически предпочтительный конформер с *цис,гош*-ориентацией заместителей относительно (тио)фосфорильных групп.

3. Впервые определена полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ бис(2-фенилэтил)(*O*-фенил)фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*O*-(1-нафтил))фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-этил)фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-фенил)фосфинселенида и бис(2-фенилэтил)(*N*-фенил)фосфинселенида методом дипольных моментов и квантово-химических расчетов. Дифенилэтилфосфиноселеноаты существуют в конформационном равновесии незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи $P=Se$; заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя в *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноате обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи $P=Se\cdots H-C_{sp^3}$.

4. Впервые исследована полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот методами дипольных моментов и квантовой химии B3PW91/6-311++G(df,p)+CPCM. Установлено существование диселенофосфинатов в растворе в виде равновесной смеси конформеров с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи $P=Se$. Наличие заслоненных *цис*-конформаций обусловлено образованием внутримолекулярных связей $H\cdots Se$ с участием атома водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена группы $P=Se$.

5. Согласно расчетам методом DFT B3PW91/6-31G(d), реакции присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние, приводя к образованию третичных фосфинхалькогенидов. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами.

6. а) Установлен механизм реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с одной молекулой воды, метанола или этанола методом DFT B3PW91/6-311++G(df,p): они протекают в одну стадию через четырехцентровые предреакционные комплексы и переходные состояния с последующим раскрытием гетероатомного (кремний, германий) остова и образованием продуктов.

б) Согласно квантово-химическим расчетам энергии активации и энергии Гиббса активации реакций как с водой, так и со спиртами (метанолом, этанолом) уменьшаются в рядах атраны–оканы–гипоатраны. Реакции германийсодержащих производных характеризуются меньшими энергиями активации по сравнению с кремнийсодержащими соединениями.

в) По результатам теоретического конформационного анализа кольцевые конфигурации молекул продуктов реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами (вода, метанол, этанол) стабилизированы благодаря наличию трансаннулярного взаимодействия $N\rightarrow X$ ($X = Si, Ge$)

и различных внутримолекулярных водородных контактов с участием гетероатомов электроотрицательных заместителей у кремния или германия.

При выполнении диссертационной работы получены фундаментальные данные по экспериментальной полярности в растворе новых или не изученных соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se), пространственному строению обширного массива фосфор-, кремний-, германийорганических соединений, для которых в стабилизации реализующихся структур большое значение имеет возможность образования внутримолекулярных водородных контактов. Результаты настоящего исследования полезны как для развития конформационного анализа элементоорганических и органических соединений, так и для объяснения и прогнозирования реакционной способности таких соединений.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Верещагина, Я.А. Фосфорил- и тиофосфорилфункционализованные енаминокетоны: полярность и конформационный анализ / Я.А. Верещагина, А.З. Алимova, Д.В. Чачков, **Р.Р. Ханафиева***, В.А. Козлов, Э.А. Ишмаева // Журн. орг. химии. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1290-129.
2. Верещагина, Я.А. Полярность и строение P(X)-модифицированных (X=O, S) N-рилкарбомилметилфосфиноксидов и сульфидов / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Ханафиева**, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин, Е.В. Шарова, Э.А. Ишмаева // Журн. орг. химии. – 2016. – Т. 52. - № 10. – С. 1413-1418.
3. Vereshchagina, Ya. Polarity and structure of derivatives of bis(2-phenylethyl)selenophosphinic acid / Ya. Vereshchagina, **R. Khanafieva**, D. Chachkov // Pure Appl. Chem. – 2017. – Vol.89. – Is.3. – P.393-401.
4. Верещагина, Я.А. Полярность некоторых производных диселенофосфиновой кислоты / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Ханафиева**, С.Ф. Малышева, Э.А. Ишмаева // Журн. общ. химии. – 2017. – Т.87. – № 9. – С.1567-1569.
5. Верещагина, Я.А. Механизм гидролиза 2,2-дизамещенных силоканов и гермоканов, 1-замещенных силатранов и герматранов / Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков, **Р.Р. Исмагилова**, Е.А. Веденеева // Журн. орг. химии. – 2018. – Т.54. – № 3. – С. 482-492.
6. Верещагина, Я.А. Механизм реакций гидролиза 1,1,1-тризамещенных гипосилатранов и гипогерматранов / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Исмагилова**, Д.В. Чачков // Журн. орг. химии. – 2019. – Т.55. – № 2. – С.279-286.
7. Верещагина, Я.А. Полярность и структура Se-эфиров диселенофосфиновых кислот: экспериментальный и теоретический конформационный анализ в растворе / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Исмагилова**, Д.В. Чачков, Малышева С.Ф., Белогорлова Н.А. // Журн.общ. химии. – 2019. – Т.89. – № 5. – С.739-749.
8. Chachkov, D.V. Mechanism of reactions of 1-substituted silatranes and germatranes, 2,2-disubstituted silocanes and germocanes, 1,1,1-trisubstituted hyposilatranes and germatranes with alcohols (methanol, ethanol): DFT study / D.V. Chachkov, **R.R. Ismagilova**, Ya.A. Vereshchagina // Molecules. – 2020. – V. 25. – 2803.
9. Верещагина, Я.А. Квантово-химическое исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Исмагилова**, Д.В. Чачков, Н.А. Чернышева // Журн. орг. химии. – 2020. – Т. 56. – № 10. – С. 1509–1515.

* Фамилия Ханафиева была изменена на Исмагилову 03.08.2017 г.

10. **Khanafieva, R.R.** Polarity of (thio)phosphorylated enamino ketones in solution / R.R. Khanafieva, A.Z. Alimova, D.V. Chachkov, E.A. Ishmaeva, D.V. Aleksanyan, V.A. Kozlov, Ya.A. Vereshchagina // Abstracts of the IX International conference of young scientists on chemistry "MEN-DELEEY 2015". – St. Petersburg. – April 7-10, 2015. – P. 344.
11. **Ханафиева, Р.Р.** Полярность и строение фосфорилированных ацетамидов / Р.Р. Ханафиева, Я.А. Верещагина, Э.А. Ишмаева, А.З. Алимova, Д.В. Чачков, О.И. Артюшин // Тез. докл. I Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Биомедицина, материалы и технологии XXI века". – Казань. – 25-28 ноября, 2015. – С. 583.
12. Vereshchagina, Ya.A. Polarity and structure of substituted bis(2-phenylethyl)phosphine selenides / Ya.A. Vereshchagina, **R.R. Khanafieva**, D.V. Chachkov, E.A. Ishmaeva, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov // Book of Abstracts of the 21st International Conference on Phosphorus Chemistry. – Kazan, Russia. – June, 5-10, 2016. – P. 149.
13. **Khanafieva, R.R.** Phosphoryl and thiophosphoryl substituted enamino ketones: polarity and conformational analysis / R.R. Khanafieva, Ya.A. Vereshchagina, E.A. Ishmaeva, D.V. Chachkov, V.A. Kozlov // Book of Abstracts of the 21st International Conference on Phosphorus Chemistry. – Kazan, Russia. June, 5-10, 2016. – P. 226.
14. **Ханафиева, Р.Р.** Полярность и конформационный анализ производных диселенофосфиновых кислот / Р.Р. Ханафиева // Материалы VIII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы". – Москва. – 10-14 апреля, 2017. – С. 786.
15. Vereshchagina, Ya.A. Mechanism of hydrolysis reactions of 2,2-disubstituted silo- and germocanes, 1-substituted sila- and germatranes / Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov, **R.R. Khanafieva**, E.A. Ishmaeva // 254th ACS National Meeting. – Washington, USA. - August 20-24, 2017. – ORGN 173.
16. **Ханафиева, Р.Р.** Теоретическое исследование механизма реакций гидролиза замещенных сил- и гермоканов / Р.Р. Ханафиева, Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков // XX Молодежная школа-конференция по органической химии: тезисы докладов. – Казань. – 18-21 сентября, 2017. – С. 222. [Электронное издание].
17. **Ismagilova, R.R.** DFT study of mechanism of the reactions of secondary phosphine chalcogenides with alkenes / R.R. Ismagilova, Ya.A. Vereshchagina, D.V. Chachkov // Book of Abstracts of Third International School-Seminar "From Empirical to Predictive Chemistry". – Kazan, Russia. – April 5-7, 2018. – P. 48.
18. Vereshchagina, Ya.A. The addition of secondary phosphine chalcogenides to alkenes: DFT B3PW91/6-31G(d) study / Ya.A. Vereshchagina, **R.R. Ismagilova**, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova // Abstracts of 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry. – Hungary, Budapest. – July 8-13, 2018. – SO67. – P. 98.
19. Vereshchagina, Ya.A. Experimental and theoretical conformational analysis of derivatives of phosphinodiselenic acid in solution / Ya.A. Vereshchagina, **R.R. Ismagilova**, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.A. Belogorlova // Abstracts of 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry. – Hungary, Budapest. – July 8-13, 2018. – P. 118. [Electronic edition]
20. **Исмагилова, Р.Р.** Взаимодействие замещенных атранов и их квази- и гипо- аналогов с метиловым спиртом / Р.Р. Исмагилова, Я.А. Верещагина, Д.В. Чачков // Тезисы докладов научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посв. 115-лет. со дня рожд. ак. Б.А. Арбузова. – Казань, Россия. – 6-9 ноября, 2018. – С. 10.
21. Верещагина, Я.А. Исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам методом DFT B3PW91/6-31G(d) / Я.А. Верещагина, **Р.Р. Исмагилова**, Д.В. Чачков,

С.Ф. Малышева, Н.К. Гусарова // Тезисы докладов научной конференции «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посв. 115-лет. со дня рожд. ак. Б.А. Арбузова. – Казань, Россия. – 6-9 ноября, 2018. – С. 28.

22. Веденеева, Е.А. Механизм реакций 1-замещенных атранов с нуклеофильными реагентами / Е.А. Веденеева, **Р.Р. Исмагилова**, Д.В. Чачков, Я.А. Верещагина // Сборник материалов V Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. – Санкт-Петербург. -25-29 марта, 2019. – С. 27.

23. Vereshchagina, Ya.A. Mechanism of reactions of atranes and their quasi- and hypoanalogues with nucleophilic reagents / Ya.A. Vereshchagina, **R.R. Ismagilova**, D.V. Chachkov // Markovnikov Congress on Organic Chemistry. Posters. – Moscow-Kazan, Russia. – 21-28 June, 2019. – P. 252.

24. Vereshchagina, Ya.A. Conformational analysis of organophosphorus compounds with P=Se and P–Se bonds in solution. Experiment and theory / Ya.A. Vereshchagina, **R.R. Ismagilova**, D.V. Chachkov, S.F. Malysheva, N.A. Belogorlova // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 1: Abstracts. – Saint Petersburg, Russia. – 9-13 September, 2019. – P. 310.