

**ОТЗЫВ**  
**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

Разработка подходов к изучению молекулярного строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений, механизмов реакций с их участием безусловно является актуальной задачей современной физической химии. Данные вопросы связаны с изучением взаимосвязи «структура-свойство», имеющую научную и практическую значимость с целью создания соединений с необходимыми характеристиками.

Диссертационная работа Анастасии Андреевны посвящена изучению конформационного строения, полярности и реакционной способности фосфорорганических соединений, что представляет фундаментальную задачу физической химии. **Актуальность** работы определяется необходимостью изучения взаимосвязи между структурой и реакционной способностью соединений трех- и четырехкоординированного фосфора с двойными связями P=X (X = O, S, Se) и пространственно затрудненными ароматическими заместителями. Данные соединения являются перспективными объектами исследования для создания металлокомплексов различного назначения, обладающих биологической активностью, люминесцентными и каталитическими свойствами, выступают также в роли экстрагентов при переработке отходов.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, включающего 192 наименования, и приложения. Работа изложена на 171 странице, содержит 35 таблиц, 47 рисунков и 18 схем.

Содержание диссертационной работы изложено грамотным языком и имеет четкую логическую последовательность. Введение содержит описание актуальности и степени разработанности выбранной темы исследования. В нем формулируются цель и задачи работы, описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, выносимые на защиту основные положения, степень достоверности и апробацию результатов, также приводится краткое описание методологии и методов исследования.

Первая и вторая главы диссертации начинаются с обзора литературных данных о строении, механизмах реакций получения и областях применения объектов исследования и схожих фосфорорганических соединений, далее идет обсуждение результатов, полученных автором. Первая глава содержит полученные автором данные по конформационному анализу и определению полярности соединений трех- и четырехкоординированного фосфора с тремя ароматическими заместителями и связями  $P=X$  ( $X = O, S, Se$ ), результаты изучения механизмов реакций их получения. Вторая глава включает результаты конформационного анализа фосфорилированных ацетамидов и диамидов дигликолевой кислоты с использованием экспериментальных методов и квантово-химического моделирования, приведено теоретическое исследование механизмов реакций получения фосфорилированных ацетамидов. В третьей главе приведено описание объектов исследования и характеристики использованных экспериментальных и квантово-химических методов. Приложение включает список изученных соединений, изображения конформеров и геометрические параметры некоторых соединений, данные ИК спектроскопии, графики зависимостей диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления раствора от массовой доли вещества для некоторых соединений.

Кузнецовой А.А. были получены следующие **новые научные результаты**:

1. Впервые определены полярность и осуществлен конформационный анализ ряда 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 конформера с гош-ориентацией заместителей относительно связи  $P=X$ , где  $X$  – неподеленная электронная пара (НЭП),  $O, S$  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 относительно связи  $P=X$ .

2. Впервые осуществленный конформационный анализ и расчет полярности трис[2-(2-пиридил)этил]фосфина, трис[2-(4-пиридил)этил]фосфина и их халькогенидов продемонстрировал наличие в растворе равновесия с преобладанием конформеров с гош-ориентацией связи  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  пиридилэтильных заместителей относительно группы  $P=X$ , зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и гош-ориентацией пиридильных колец относительно этиленовых мостиков.

3. Впервые теоретически исследован механизм реакции получения трис(4-метил)фенил-фосфина из красного фосфора и 4-фтортолуола методом DFT B3PW91/TZVP. Установлено, что 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.

4. Впервые определены полярность и строение в растворе N,N-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты. Установлено, что в растворе присутствуют конформеры с гош- и транс-ориентациями заместителей относительно фосфорильной группы, стабилизированные внутримолекулярными водородными контактами.

5. Впервые определена полярность и проведен конформационный анализ ряда N,N-диалкиламидов 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.

6. Впервые рассчитаны дипольные моменты и осуществлен конформационный анализ N-(дифенилфосфорил)алкил-N-алкиламидов дифенилфосфорилуксусной кислоты. Согласно расчетам, в растворе ацетамида существуют в виде равновесия конформеров, разделяемых на группы с Z- или E- конфигурацией карбонильной группы и алкильного заместителя с син- или антирасположением фосфорилсодержащих фрагментов относительно амидной плоскости. Конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.

7. Впервые осуществлен конформационный анализ бис[N-алкил-N-(2-дифенилфосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты и установлено, что в их растворе наблюдается равновесие 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.

8. Впервые теоретически исследованы реакции получения N-(2-дифенилфосфорил)этил-N-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты двумя способами – из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов, а также амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом. Для первого способа

установлено, что лимитирующий этап – взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой – протекает в три элементарные стадии, явный учет растворителя в виде двух молекул хлороформа приводит к снижению энергий активации стадий. 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, протекающее в три элементарные стадии с экзотермическим эффектом.

**Достоверность и научная обоснованность** полученных в диссертационной работе результатов и заключений не подлежат сомнению, так как подтверждаются сопоставлением и согласованностью данных, полученных с использованием комплекса квантово-химических методов моделирования (теория функционала плотности с различными базисными наборами и моделями учета влияния растворителя) и экспериментальных физико-химических методов исследования (колебательная спектроскопия и измерения дипольных моментов), а также в сравнении с литературными сведениями.

**Теоретическая значимость** диссертационной работы состоит в расширении теории конформационного анализа элементарноорганических соединений и углублении области знаний физической химии о молекулярном строении и конформационных особенностях поведения фосфорорганических соединений. Полученные в работе дипольные моменты новых соединений дополняют базу данных по полярности молекул.

**Практическая значимость** работы заключается в применении результатов конформационного анализа для определения взаимосвязей между строением и комплексообразующей способностью фосфорорганических соединений с ароматическими заместителями и кратными связями фосфорхалькоген. В дальнейшем результаты теоретического моделирования, полученные выводы и заключения могут быть использованы для прогнозирования фосфорорганических соединений с требуемыми свойствами, выявления механизмов реакций с их участием и модификации процессов синтеза. Основные положения и заключения основаны на данных последних исследований в области конформационного анализа фосфорорганических соединений и изучения механизмов реакций с их участием. Полученные автором экспериментальные и теоретические разработки могут быть востребованы в самых различных областях, а

именно в катализе промышленного синтеза, при переработке отходов, химическом синтезе люминесцентных соединений для органических светодиодов, фармацевтике, сельском хозяйстве и т.д.

Существенные недостатки, затрагивающие суть, основные результаты и выводы данной диссертационной работы, не обнаружены. В качестве замечаний и пожеланий хотелось бы отметить следующее:

1. В работе желательно было представить обоснование выбранных подходов к квантово-химическому моделированию объектов исследования. Сравнение результатов расчета с помощью различных квантово-химических методов и классов функционалов плотности, включая класс обменно-корреляционных функционалов, учитывающих дисперсионные взаимодействия, могло бы привести к полезным результатам.

2. На стр. 127: «Для некоторых соединений проводились уточняющие расчёты с использованием модели поляризуемого континуума CPCM, учитывающей влияние растворителя». Для каких соединений были проведены уточняющие расчеты с учетом влияния растворителя и чем был обоснован их выбор? В работе также упоминаются расчеты с использованием «кластерной модели», в каких случаях была выбрана данная модель, как она качественно повлияла на результаты? Вместо термина «кластерная модель» в литературе чаще используют обозначение «специфическая модель» учета растворителя.

3. На стр. 17 указано, что «Пространственное строение симметричного конформера 1a согласуется с известными данными РСА для этого фосфина». Хотелось бы увидеть более подробное сравнение рассчитанных и экспериментальных геометрических параметров молекул с данными РСА и ИК спектров.

4. Для удобства в работе можно было привести список сокращений. Также излишне конкретизированы пункты заключения и научной новизны работы.

5. В тексте встречаются орфографические и терминологические неточности. В табл. 2 на стр. 17 величины  $\Delta E$  (кДж/моль) и  $\Delta G$  (кДж/моль) для всех соединений указаны как нулевые, что можно было указать в тексте без их включения в таблицу. На стр. 15, 17, 18, 124, 125 и др. для отделения целой части числа от дробной следует использовать запятую, а не точку. На рис. 1, 2, 3 отсутствуют обозначения атомов. Также встречаются предложения с пропущенными словами. Например, на стр. 124 в тексте представлено неточное название Федерального государственного унитарного предприятия «Институт

химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра Курчатовский институт».

В автореферате имеются опечатки и неточности в оформлении публикаций, в том числе:

1) «Исмагилова Р.Р. Конформационный анализ трис(3-метилфенил)фосфина и его халькогенидов / Р.Р. Исмагилова, 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». Должны быть указаны стр. 1770-1775.

2) «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» Должен быть указан номер публикации 4832.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Кузнецовой А.А.

По материалам диссертационного исследования опубликована 21 печатная работа, в том числе 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертации, и 14 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Тематика опубликованных работ соответствует теме диссертации. Автореферат и опубликованные в научной печати работы в полной мере и верно отражают основные научные результаты, положения и выводы, приведенные в диссертации.

Представленная диссертационная работа «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями» Кузнецовой А.А. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит решение научной задачи в области физической химии, заключающейся в описании результатов и подходов конформационного анализа и определения полярности соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями, а также изучению механизмов реакций их получения. Основные положения и выводы в работе обоснованы и сделаны на основании большого объема данных квантово-химического моделирования и экспериментального материала.

Оценивая диссертационную работу Кузнецовой А.А., считаю, что по объему и уровню выполненных исследований, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов она соответствует требованиям 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 её автор, Кузнецова Анастасия Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия».

Официальный оппонент, доцент,  
старший научный сотрудник  
кафедры физической и коллоидной химии  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»,  
кандидат химических наук  
(02.00.04 – Физическая химия)

Романова  
Ксения Андреевна

420015, г. Казань,  
ул. К. Маркса, 68  
Тел. +7 (843) 231-41-77  
E-mail: romksenia@kstu.ru  
13 февраля 2024 г.

