

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 13 марта 2024 г., протокол № 12

о присуждении Кузнецовой Анастасии Андреевны, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 11 января 2024 года, протокол № 1, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Кузнецова Анастасия Андреевна**, 31.10.1996 года рождения, в 2019 г. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности 04.05.01. Фундаментальная и прикладная химия. В период подготовки диссертации соискатель **Кузнецова Анастасия Андреевна** являлась аспирантом очной формы обучения кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01. Химические науки, направленность (профиль)

подготовки 02.00.04. Физическая химия, а также работала в должности старшего лаборанта и ассистента кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ Верещагина Яна Александровна.

Официальные оппоненты:

Артемьев Александр Викторович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск,

Романова Ксения Андреевна, кандидат химических наук, доцент кафедры Физической и коллоидной химии Института полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань
дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах имеются следующие замечания:

Артемьев А.В.: 1) *Формальный переход от фосфинов (R_3P) к фосфиноксидам (R_3PO) неверно трактуется диссертантом как “введение фосфорильной группы” в структуру фосфинов (“При введении фосфорильной группы в соединение 14”, с. 32); 2) Отсутствует обоснование выбора именно функционала V_3PW_9I для расчетов; 3) *Использованные для измерения дипольных моментов растворители рассматриваются как индифферентные по отношению к растворенным соединениям. Однако, хлороформ и тетрахлорметан, по литературным данным (doi.org/10.1002/9783527825738.ch11) потенциально могут давать халько-**

/галогенофильные взаимодействия ($S \cdots Cl$, $Se \cdots Cl$) с фосфинсульфинами и, особенно, -селенидами и могут исказить “истинные” значения дипольных моментов при их измерении в растворах $CHCl_3/CCl_4$?; 4) Учитывая, что реакция красного фосфора с арилфторидами реализуется исключительно в суперосновной среде (KOH-ДМСО или KO^t -Bu-ДМСО), при моделировании первой стадии этого процесса было бы обоснованным включить в расчетное пространство катион калия, сольватированный молекулами ДМСО.

Романова К.А.: 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) Отсутствует обоснование выбора соединений, для которых проводились уточняющие расчёты с использованием модели поляризуемого континуума CPCM, учитывающей влияние растворителя. Вместо термина «кластерная модель» в литературе чаще используют обозначение «специфическая модель» учета растворителя; 3) Отсутствует подробное сравнение рассчитанных и экспериментальных геометрических параметров молекулы симметричного конформера 1a 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.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук** (г. Нижний Новгород) в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, заведующим сектором фосфорорганических соединений Корневым Александром Николаевичем, отметила следующие **замечания**: 1) по поводу корректности названия диссертации – в работе не рассматриваются соединения

трехкоординированного фосфора со связями $P=O$, $P=S$, $P=Se$. 2) конфигурация атома фосфора в фосфинхалькогенидах $R_3P=X$ в работе часто называется пирамидальной, в то время, когда она тетраэдрическая. В отзыве также указано, что «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 [фосфорорганических соединений] в растворах, оценить их энергетические и структурные параметры, а также термодинамические параметры элементарных стадий синтеза ряда фосфорорганических 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 учёных степеней», утверждённого 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 является высококвалифицированным химиком и заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики исследований с диссертационной работой, наличием компетенций в соответствующей отрасли науки, а именно в области исследования строения и реакционной способности органических и элементоорганических соединений, в том числе с применением спектральных методов и квантовой химии, а также их публикационной активностью в соответствующей области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 3 отзыва, все положительные.

Отзывы получены от:

1. д.х.н., проф. Авериной Е.Б. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова); в отзыве *содержится вопрос о рассмотрении альтернативных вариантов механизмов образования три(п-толил)фосфина, например, отщепление-присоединение или одноэлектронный перенос; и отмечается, что не вполне корректно использование обозначения «P=X» для одной пары электронов фосфинов.*

2. д.х.н. Макаренко С.В. и к.х.н. Байчурина Р.И. (Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена); в отзыве *приводятся уточняющие вопросы: о том, как получено процентное содержание конформеров; по какому механизму (ареновому или ариновому) протекает замещение аниона фтора.*

3. д.х.н. Гавриловой Е.Л. (Казанский национальный исследовательский технологический университет); *отзыв без замечаний.*

Соискатель является соавтором 7 статей, все они соответствуют теме диссертации. Все статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов и подготовке текста публикаций. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

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 // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 11. – С. 1770-1775.

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 // Журнал органической 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 // Журнал органической 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. - Vol. 26. – Art. No. 4832.
5. **Кузнецова, А.А.** Конформационный анализ *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорил-уксусной кислоты в растворе / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92, № 1. – С. 9-16.
6. **Кузнецова, А.А.** Конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорил-этил)]амидов дигликолевой кислоты / А.А. Кузнецова, Д.В. Чачков, К.В. Царькова, О.И. Артюшин, Н.А. Бондаренко, Я.А. Верещагина // Журнал общей 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 // Журнал органической химии. – 2023. – Т. 59, № 2. – С. 211-216.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **впервые** определены дипольные моменты 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 *gosh*-ориентацией заместителей относительно связи $P=X$, где X – неподелённая 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 *gosh*- или *транс*-ориентациями заместителей относительно связи $P=X$.

– **впервые** определены дипольные моменты 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 *gosh*-ориентацией связи $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ пиридилэтильных заместителей относительно группы $P=X$ ($X =$ НЭП, O, S, Se), зигзагообразной конфигурацией этиленовых мостиков и *gosh*-ориентацией пиридилных колец относительно этиленовых мостиков.

– **впервые** теоретически исследован процесс замещения атомов галогена фосфором, включающий генерацию фосфид-аниона из красного фосфора и нуклеофильное замещение фтора в ароматическом соединении методом DFT B3PW91/TZVP. Согласно расчетам, реакция инициируется безбарьерным присоединением гидроксид-аниона к фосфору. Лимитирующей является первая стадия замещения галогена в молекуле арилгалогенида на фосфор, энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

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

– **впервые** определены дипольные моменты и осуществлён 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.

– **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 плоскости амидной группы. Заместители у атома фосфора имеют заторможенную *гош*- или заслоненную *цис*-ориентацию относительно групп P=O, последняя обусловлена наличием внутримолекулярных H-контактов P=O \cdots H–C_{фенил} и сопряжения между фосфорильной группой и фенильным кольцом. Конформеры дополнительно стабилизированы различными внутримолекулярными водородными контактами.

– **впервые** осуществлен конформационный анализ бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенил-фосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты. В растворе *N,N*-диметил-, *N,N*-дибутил- и *N,N*-диокилзамещенные 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 взаимодействие трихлорфосфина с дифенилфосфорилуксусной кислотой протекает в три элементарные стадии, первая из которых лимитирующая. Явный учет растворителя – двух молекул хлороформа – позволяет заметно снизить энергию активации каждой из них. Вторая стадия реакции – взаимодействие хлорангидрида дифенилфосфорилуксусной кислоты с фосфорилсодержащим амином – протекает в одну элементарную стадию с небольшой энергией активации. Во втором способе лимитирующим является взаимодействие триамидофосфита с дифенилфосфорилуксусной кислотой, протекающее с экзотермическим эффектом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- получены данные по экспериментальной полярности в растворе новых или малоизученных соединений трех- и четырехкоординированного фосфора со связями фосфор-халькоген и ароматическими заместителями,
- получены фундаментальные данные о пространственном строении в растворе массива фосфорорганических соединений, включающего фосфины и фосфинхалькогениды с ароматическими заместителями и фосфорилированные амиды дибутил-, дифенилфосфорилуксусной и дигликолевой кислот.
- предложены механизмы реакций получения фосфинов с ароматическими заместителями из красного фосфора и арилгалогенидов, а также фосфорилированных ацетамидов – двумя способами: амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом и взаимодействием хлорангидридов фосфорилуксусных кислот с фосфорилированными аминами.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Полученные результаты конформационного анализа в растворе новых или малоизученных ФОС 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. Результаты теоретического исследования реакций получения востребованных фосфорорганических лигандов могут применяться для модификации процессов синтеза.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: представленные результаты получены с использованием комплекса физических методов исследования (определение дипольных моментов, ИК спектроскопия) и квантово-химических расчётов. Полученные в диссертации данные сопоставлены между собой и с литературными данными, и находятся в непротиворечивом согласии.

Личный вклад соискателя заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведению экспериментов; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

В ходе заседания были высказаны замечания, касающиеся механизма исследуемых реакций. Соискатель согласился, что обсуждается предполагаемый механизм реакций, и в докладе следовало говорить о возможных схемах протекания реакции. На другие вопросы соискатель дал аргументированные ответы.

На заседании 13 марта 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Кузнецовой А.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение научной задачи, заключающейся в обобщении результатов и подходов конформационного анализа и определении полярности соединений трехкоординированного фосфора и четырехкоординированного фосфора, содержащего связи $P=O$, $P=S$, $P=Se$, с ароматическими заместителями, а также изучению механизмов реакций их получения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4.

Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председатель совета

Д.х.н., профессор

Люция Ярулловна Захарова

Ученый секретарь совета

к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

13.03.2024