

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Исмагиловой Резеды Рафисовны
«Конформации и механизмы реакций
соединений четырехкоординированного фосфора
со связями P=X (X = O, S, Se) и гипервалентных
кремния и германия с нуклеофильными реагентами»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Актуальность избранной темы.

Современная синтетическая и теоретическая химическая наука развивается в направлении синтеза и изучения свойств сложных молекул, для которых существует множество конформаций и роль их в химических реакциях очень велика. Современная химия становится все более конформационной. Поэтому разделы физической и теоретической элементоорганической химии, связанные с установлением пространственной и электронной структуры молекул являются востребованными. 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.

Диссертационная работа Исмагиловой Р.Р. посвящена изучению полярности, экспериментального и теоретического конформационного анализа не изученных ранее соединений четырехкоординированного фосфора; установление механизмов реакций соединений пятивалентного четырехкоординированного фосфора, гипервалентных кремний- и германийорганических соединений с нуклеофильными реагентами.

Работа Исмагиловой Р.Р. 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 и является продолжением цикла исследований посвященных конформационному анализу полифункциональных элементоорганических соединений.

Для установления структуры молекул и определения конформационного состава ЭОС используются различные методы спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, методы квантовой химии. Однако теоретические исследования конформаций ЭОС, особенно в растворе, и механизмов реакций с их участием представлены в литературе немногочисленными примерами. Поэтому необходимость и важность комплексного исследования (представленного в работе Исмагиловой Р.Р.) пространственного и электронного строения ЭОС со многими осями внутреннего вращения в растворе и последующего изучения механизмов реакций с их участием является очевидной, а **тема диссертационной работы** Исмагиловой Р.Р. «Конформации и механизмы реакций соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами» **является актуальной.**

Оценка степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизны.

Диссертация Исмагиловой Р.Р. 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. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 32 рисунка, 16 схем и 32 таблицы. Список литературы содержит 173 наименований.

Использование комплекса экспериментальных физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химических расчетов подтверждает *достоверность* результатов проведенных исследований.

Во введении обоснована актуальность исследования, поставлены цель и задачи, отражена апробация работы на конференциях различного уровня, сформулирована научная новизна и положения, выносимые на защиту.

Научные 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 фосфинхалько-генидов 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.

Эти положения нашли подтверждение в обсуждении результатов (1-3 главы) работы.

В диссертационной работе Исмагиловой Р.Р. отсутствует литературный обзор. Очевидно, это связано со спецификой работы – автор проводил исследование соединений предоставленных сотрудниками ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва и ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск. Выбор соединений был обоснован: так соединения четырехкоординированного фосфора, среди которых фосфорил- и тиофосфорилфункционализованные енаминокетоны и ацетамиды, производные селено- и диселенофосфиновой кислот, вторичные фосфинхалькогениды применяются в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, строительных блоков в элементоорганическом синтезе; внутриккомплексные соединения триэтанолamina – сил- и герматраны и их бициклические аналоги – оканы и моноциклические – гипоатраны обладают уникальными физическими и химическими свойствами, а также разнообразной биологической активностью; атраны находят применение в качестве важных полифункциональных реагентов, катализаторов в процессах получения полиуретанов.

Таким образом, 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 гипо-сил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами – водой, метанолом и этанолом, данные геометрических и термодинамических параметров этих реакций обсуждаются в **третьей главе**.

К основным научным результатам можно отнести следующее:

– **впервые** определены полярность и строение в растворе не исследованных ранее функционали-зированных 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-(дифенилтиофосфорил)-*N*-(2-((дифенилтиофосфорил)метил)фенил)ацетамида, *N*-(2-((дифенилтиофосфорил)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...H-N (X = O, S), P=O...H-Csp³ и C=O...H-CPh и дополнительно за счет *р,л*-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 фосфиноселенотиоате обусловлена внутримолекулярным взаимодействием Se...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...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 ВЗРW91/6-31G(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.

Необходимо отметить, что обсуждение результатов исследования сопровождается большим количеством ссылок на литературные источники, позволяющим достаточно полно получить информацию о подходах к синтезу, реакционной способности и практической значимости изучаемых соединений. В тоже время, наличие отдельно выделенной главы «Литературный обзор» посвященной работам по конформационному анализу родственных ЭОС помогло бы пониманию данной, безусловно, интересной и значимой, работы.

Глава **четыре** – экспериментальная часть не отличается заметным объемом, однако в ней присутствуют все необходимые литературные данные по синтезу, спектральным характеристикам, данным элементного анализа, физическим свойствам и, если есть, теоретическому исследованию квантово-химических расчетов исследованных соединений. Приведено описание собственных использованных методов исследования: метод дипольных моментов, ИК спектроскопия и квантово-химические расчеты (метод теории дифференциала плотности DFT B3PW91 с использованием различных базисов).

Таким образом, *обоснованность* научных положений, их *достоверность* и *новизна* не вызывают сомнений.

Диссертация завершается **заключением**, в котором приведены выводы, обобщающие полученные результаты, и **списком цитируемой литературы**.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследование пространственной и электронной структуры элементарорганических 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 работы могут быть использованы химиками-синтетиками при создании лигандов для дизайна металлокомплексных структур. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие общей теории конформационного анализа элементарорганических соединений, а найденные значения дипольных моментов новых соединений дополняют базу данных по полярности молекул.

Таким образом, диссертантом получены фундаментальные данные по экспериментальной полярности в растворе новых или не изученных соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se), выявлены тонкие особенности пространственного строения рядов фосфор-, кремний-, германийорганических соединений, в стабилизации предпочтительных структур которых большое значение имеет возможность внутримолекулярных водородных взаимодействий. К несомненным достоинствам работы следует отнести удачное сочетание экспериментальных (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и теоретических методов (DFT расчеты), что позволило диссертанту получить обоснованные и согласующиеся друг с другом результаты.

Диссертационная работа **Исмагиловой Р.Р.** оставляет хорошее впечатление, аккуратно оформлена. Принципиальных замечаний по работе не имеется, а возникшие вопросы, высказанные ниже, скорее, могут стать основой для плодотворной дискуссии:

1. Предпринимались ли попытки оценить энергию водородных связей?
2. При рассмотрении реакций гидролиза атрановых систем проводился ли учет эффектов растворителя?
3. Изучал ли диссертант взаимодействие атранов, оканов и гипоатранов с двумя и более молекулами воды?

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней ВАК к кандидатским диссертациям.

Исмагилова Резеда Рафисовна выполнила большое исследование, связанное с экспериментальным изучением полярности, экспериментальным и теоретическим конформационным анализом не изученных ранее соединений четырехкоординированного фосфора; установлением механизмов реакций соединений пятивалентного четырехкоординированного фосфора, гипервалентных кремний- и германийорганических соединений с нуклеофильными реагентами. Представленное *диссертационное исследование является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит решение задачи связанной как с развитием конформационного анализа элементоорганических и органических соединений, так и с объяснением и прогнозированием реакционной способности таких соединений.*

Основные результаты диссертации изложены на 14 конференциях различного уровня. По теме работы опубликовано 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия в частях 1 – экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ, 10 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

По актуальности, степени обоснованности научных положений, достоверности и новизне, практической значимости диссертационная работа Исмагиловой Резеды Рафисовны **«Конформации и механизмы реакций соединений четырехкоординированного фосфора со связями P=X (X = O, S, Se) и гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами»** соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Исмагилова Р.Р. несомненно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заведующий кафедрой
органической химии ФГБОУ ВО
«Казанский национальный
исследовательский
технологический университет»,
доцент, доктор химических наук
(02.00.03- Орг. химия)

Гаврилова Елена Леонидовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К.Маркса, 68

Тел. +7 (843) 231-42-16, e-mail: office@kstu.ru

28.02.2022.