

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертации Исмагиловой Резеды Рафисовны «Конформации и механизмы реакций соединений четырёхкоординированного фосфора со связями $P=X$ ($X=O, S, Se$)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Работа Исмагиловой Резеды Рафисовны представляет собой современное исследование, выполненное на стыке областей физической и теоретической органической химии и конкретно посвящённое исследованию строения избранных классов элементоорганических соединений и их реакционной способности.

Актуальность работы обусловлена важностью исследованных классов соединений четырёхвалентного фосфора с двойными связями фосфор-халькоген, а также гипервалентных кремния и германия. Так, соединения четырёхкоординированного фосфора применяются в качестве перспективных лигандов для металлокомплексных катализаторов, предшественников фармацевтических соединений, строительных блоков в элементоорганическом синтезе. В свою очередь, силатраны, герматраны, оканы и гипотраны обладают разнообразной биологической активностью.

Существенный вклад в развитие общей теории конформационного анализа элементоорганических соединений обуславливает **теоретическую значимость** работы. **Практическая значимость** работы состоит в том, что результаты и выводы могут быть использованы синтетиками при создании лигандов для дизайна новых металлокомплексов.

Раздел «Научная новизна» в тексте диссертации и автореферата, на мой взгляд, излишне многословен. По сути, там перечислены в различных комбинациях все виды работ, выполненные впервые для той или иной серии объектов. Наверное, лучше было бы обобщить всё сказанное примерно таким образом: «Впервые

выполнено систематическое комплексное экспериментально-теоретическое исследование соединений...». На такую формулировку, я считаю, автор может претендовать.

Далее, хочется остановиться на отдельных конкретных достоинствах работы.

Как такового, специально выделенного в одну главу литературного обзора диссертация не содержит. Однако, каждая из трёх глав, в которых представлены результаты собственной работы, начинается с отдельного небольшого обзора литературы, посвященного конкретному классу соединений – особенностям их синтеза, структуры и применения. Такой способ подачи литературных данных можно считать вполне удачным.

Первая глава посвящена конформационному анализу четырёхкоординированного пентавалентного фосфора с кратной связью фосфор-халькоген (кислород либо сера), посредством сочетания методов дипольных моментов, ИК спектроскопии и квантово-химических расчётов. Считаю удачным моментом подключение метода ИК спектроскопии именно для данных соединений, поскольку проведенный конформационный поиск привел к обнаружению *Z*, *E*-изомеров, принципиальное отличие которых состоит в наличии внутримолекулярной классической водородной связи в *Z*-изомерах и её отсутствии в *E*-изомерах. Это обстоятельство позволяет судить о типе реально реализующегося изомера, либо их смеси, в растворе по числу и положению полос карбонильной группы в растворе.

Вторая глава посвящена изучению конформаций и механизмов реакций производных селенофосфиновой и диселенофосфиновой кислот. В этом случае автор прибегает к усложненным методикам расчёта, учитывающим влияние растворителя, и добивается большей сходимости с экспериментом, что можно отметить как безусловную его заслугу.

В третьей главе подробно рассмотрены реакции соединения гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами.

Вообще, расчёты механизмов реакций являются очень трудной и многопараметровой задачей. Необходимо учитывать множество факторов: возможность существования ключевого вещества в виде того или иного таутомера, в форме той или иной конформации, рассмотреть различные пути реакции. Кроме необходимости высокого уровня подготовки для осуществления таких расчетов и осмысления результатов, это просто очень трудоёмко. Автор блестяще справляется с поставленными высокими задачами, результатом работы являются полностью просчитанные реакционные пути для исследованных серий элементоорганических соединений.

В заключении диссертационной работы приведены основные результаты и выводы, представлен список цитируемой литературы. Выводы и результаты работы, сформулированные на основании полученного экспериментального материала, являются несколько длинноватыми и отдельными фразами перекликаются с разделом «научная новизна», но при этом хорошо обоснованы. Список литературы оформлен по правилам ГОСТа, предъявляемым к библиографическому описанию, используемому в научно-исследовательских и научно-квалификационных работах.

Есть небольшие замечания и вопросы по диссертационной работе.

1) В разделе 1.2 на страницах 27, 29 для описания взаимодействия π -систем кратной связи $P=O$ ($P=S$), с одной стороны, и ароматического цикла, с другой, используется термин p - π -сопряжение, в то время как в химической литературе для обозначения такого типа взаимодействия используется термин π - π сопряжение, более точно отражающий суть явления.

2) В разделе 1.1 на стр. 15 приведены геометрии Z , E -изомеров соединений 1-3, которым сопоставляются ИК спектры этих соединений, приведенные на стр. 18. В описании спектров констатируется факт различного положения полос карбонильной группы для Z и E изомеров, однако в явном виде не отмечено, что это обстоятельство вызвано участием или неучастием группы в водородной связи. Чтобы обнаружить этот факт, приходится перелистывать страницы несколько раз туда-обратно. Нагляднее было бы вынести подписи на сами спектры, как вариант

«C=O_{асс}» и «C=O_{своб}» (ассоциированная группа или неассоциированная), либо чётко прописать этот момент в тексте.

3) Также имеются вопросы по процедуре выполнения квантово-химических расчётов. Так, не совсем понятен алгоритм конформационного поиска исследованных соединений – стартовые геометрии различных конформаций генерировались изначально при помощи программы Gauss View посредством поэтапного вращения вокруг каждой из одинарных связей по очереди? Далее, на странице 42 с целью объяснения разницы между вычисленным и экспериментальным дипольным моментами соединения 8 автор выполняет расчёт димера данного соединения. И тот же вопрос – как задавалась начальная конформация димера – на какое расстояние друг от друга были помещены молекулы, каким образом были ориентированы при этом и из каких соображений? И насколько обоснованно всё-таки предполагать димеризацию в растворе за счёт вторичных, то есть в принципе заведомо слабых взаимодействий? И, опять же вопрос о генерировании входной геометрии предреакционных комплексов для расчётов – на какое расстояние помещались реагенты, из каких соображений?

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер и не умаляют достоинств диссертационной работы.

В целом, работа представляет собой актуальное, цельное, научно и практически значимое исследование, выполненное и представленное на высоком профессиональном уровне. Работа написана хорошим научным языком, материал изложен логично и ясно, особо хочется отметить отличное оформление – текст практически не содержит опечаток, материал отлично проиллюстрирован рисунками хорошего качества.

Материалы диссертации опубликованы в девяти (!) статьях в профильных журналах, рекомендованных ВАК – это внушительное количество публикаций, намного превосходящее минимальные требования к защите, и многократно апробированы на международных и всероссийских научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полно отражают содержание диссертации.

Считаю, что диссертация Исмагиловой Резеды Рафисовны соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-11,13,14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 «О порядке присуждения ученых степеней»), а сам соискатель – Исмагилова Резеда Рафисовна – достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент – кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – Органическая химия), заведующая лабораторией дифракционных методов исследований, старший научный сотрудник ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН Ольга Александровна Лодочникова, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, olga@iopc.ru, (843)2727573.

28.02.2022

О.А. Лодочникова