

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южного федерального университета» на диссертацию **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», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

**Актуальность работы.** Несмотря на огромное количество исследований соединений с атомами элементов 14-15 групп, интерес к ним не только не ослабевает, но даже растёт. Вызвано это не в последнюю очередь тем, что благодаря особенностям строения данные молекулы сами или в составе комплексов проявляют уникальные физико-химические и биологические свойства. Во многом эти необычные свойства обусловлены внутримолекулярными координационными взаимодействиями донорно-акцепторного типа.

Интерес к соединениям четырехкоординированного фосфора с кратной связью вызван возможностью их применения в качестве структурных блоков в элементоорганическом синтезе, в частности, при получении металлокомплексных катализаторов. Интерес к атранам и их аналогам также

вызван целым набором уникальных физико-химических свойств и разнообразной биологической активностью молекул этого типа.

Поэтому новое исследование строения и реакционной способности молекул элементарноорганических структур элементов 14-15 групп, а также изучение механизмов реакций с их участием представляются крайне актуальной и интересной научной задачей.

В данной работе автором предпринята попытка установления топологии участков поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) ранее детально не изученных соединений четырехкоординированного фосфора со связями  $P = X$  ( $X = O, S, Se$ ), а также и их химических взаимодействий в реакциях присоединения. Объектом исследования также стали участки ППЭ соответствующие гипервалентным соединениям элементов 14 группы (атранов, оканов и гипоатранов) и их реакциям с нуклеофильными реагентами. В рамках комплексного исследования производился поиск всех точек минимума (конформационный анализ и анализ распределения электронной плотности) и реакционных путей их связывающих (реакционная способность и пути химической реакции).

**Новизна исследования и полученных результатов, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Научная новизна данного комплексного диссертационного исследования заключается в следующих установленных научных фактах:

1. В растворе (тио)фосфорилзамещенные енаминокетоны существуют в виде смеси изомеров с преобладанием *E*-изомеров с внутримолекулярной водородной связью. 3-{2-[(Дифенилфосфорил)метил]фениламино}-1-фенилпроп-2-ен-1-он существует в виде *Z*-изомера стабилизированного мостиком  $O \cdots H-N$ .

2. Для дифенил(тио)фосфорилфункционализованных ацетамидов в растворе обнаружено конформационное равновесие, в котором энергетически предпочтительней оказывается структура с *цис,гош*-ориентацией относительно (тио)фосфорильных групп.

3. Исследованные дифенилэтилфосфиноселеноаты существуют в виде равновесия 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.

4. В растворах *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот существует равновесие между структурами с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи  $P = Se$ . Наличие заслоненных *цис*-конформаций обусловлено образованием внутримолекулярных связей  $H \cdots Se$ .

5. Показано, что реакции присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам протекают против правила Марковникова через восьмичленное переходное состояние в третичные фосфинхалькогениды. Вторичные фосфинселениды более реакционноспособны чем соответствующие фосфинсульфиды.

6. Установлен механизм реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с молекулами воды, метанола или этанола. Реакция идет в одну стадию с раскрытием гетероатомного (кремний, германий) остова и образованием продуктов.

7. Обнаружено, что энергии активации реакций гипервалентных элементов структур 14 группы с водой и спиртами (метанолом, этанолом) уменьшаются в ряду атраны–оканы–гипоатраны. При этом при переходе сверху вниз по группе энергиями активации уменьшаются.

8. Молекулы продуктов реакций 1-замещенных сил(герм)атранов, 2,2-дизамещенных сил(герм)оканов и 1,1,1-тризамещенных гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами стабилизированы благодаря взаимодействию  $N \rightarrow X$  ( $X = Si, Ge$ ) и различных внутримолекулярных водородных связей.

Диссертационная работа **Исмагиловой Резеды Рафисовны** является актуальной, оригинальной и научно значимой.

**Значимость для развития отрасли науки и производства полученных автором диссертации результатов.** 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.

Сформулированные автором выводы по результатам диссертационного исследования содержат новые важные результаты как для фундаментальной науки, так и для практического использования.

**Обоснованность научных положений и достоверность результатов исследований** подтверждается:

- использованием при формулировке научной гипотезы основных положений химической науки и данных современной литературы;
- использованием известных физико-химических методов (дипольные моменты, ИК-спектроскопия), современного оборудования, квантово-химической программы Gaussian;
- корректностью обработки и интерпретации экспериментального материала;
- непротиворечивостью результатов, полученными различными методами, а также их согласием с данными из литературных источников.

**Полнота изложения материалов диссертации.** Все результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на профильных научных международных и всероссийских конференциях. По теме исследования опубликованы 9 статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ, и 15 тезисов докладов в материалах международных и национальных научных конференций

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

**Диссертационная работа** состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и двух приложений А и Б. Отдельного раздела, посвященного обзору литературы, нет. Каждая глава начинается с краткого обзора литературы.

В **первой главе** представлены результаты исследований соединений четырехкоординированного фосфора с двойными связями  $P = O$  и  $P = S$ . **Вторая глава** посвящена соединениям тетракоординированного фосфора со связями  $P = Se$ , для которых был произведен конформационный анализ и исследованы механизмы реакций таких соединений с нуклеофильными реагентами. **Третья глава** посвящена результатам изучения строения и механизмов реакций атранов, оканов и гипосил(герм)атранов с нуклеофильными реагентами – водой, метанолом и этанолом. В **четвертой главе** описана методика и методы исследования, используемые в представляемой диссертационной работе.

Текст диссертации соответствует публикациям автора и корректно отражен в тексте автореферата.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертация **Исмагиловой Резеды Рафисовны** выполнена в соответствии с паспортом специальности 1.4.4 Физическая химия в следующих областях исследования:

– пункту 1. – «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ»;

– пункту 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем ...»;

– пункту 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»;

– пункту 8. «Динамика элементарного акта при химических превращениях»;

– пункту 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»;

**Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.** Полученные теоретические и экспериментальные результаты, представленные в диссертационном исследовании, рекомендуется использовать в научно-исследовательских организациях, занимающихся вопросами получения и модификации новых материалов с заданными физико-химическими и биологическими свойствами.

Также материалы данной работы, могут быть использованы при разработке спецкурсов по направлениям Химия (04.03.01 и 04.04.01), Фундаментальная и прикладная химия (04.05.01), Химическая технология (18.03.01) и Наноинженерия (28.03.02) ведущих университетов России.

Несмотря на высокий уровень представленного исследования и интересные научные результаты следует остановиться на **замечаниях:**

1) Нет общего литературного обзора, который бы связывал все части между собой в единое целое, а анализ литературных источников в главах крайне ограничен.

2) Текст нуждается в дополнительной редакторской правке. Например, табл. 1, 3 и 5 не дают ссылку на уравнения, для которых приводятся параметры, табл. 25, 30-31 обещают геометрические данные, которых там нет, в табл. 25 не совпадают обозначения и их описание. Также на рис. 15-21 представлены

данные расчетов с учетом SCRF моделирования, но это можно увидеть только в одном предложении текста; в подписи к рис. 1 отмечается, что «приведены геометрические параметры водородных связей» в то время как на рисунке нет ни одной длины связи.

3) Рисунки не имеют единого стиля: часть молекул представлена с водородами, а часть - без. Рисунки содержат только часть необходимой информации. Их основная функция - иллюстрация системы обозначений. Вместо того, чтобы все необходимые структурные данные перевести на пустые рисунки, автор заполняет плохо читаемые таблицы, пишет пространное и не очень ясное описание молекул и путается в собственной системе обозначений. Так, в автореферате диссертации на стр. 16 (второй абзац) говорится о связи  $O_5-H_{12}$ , в то время как на рисунке пятый атом - это атом углерода.

4) Объяснение причины, по которым расчеты проводились базисом 6-31G\*, а не 6-311++G(df,p), выглядит слабым, так как размер молекул, рассчитанных разными методами, сопоставим. Проводились ли сравнительные расчеты для использованного функционала и более популярного B3LYP? Существует ли соответствие данных расчета с использованием базисов 6-31G\*, а не 6-311++G(df,p)?

5) Из текста диссертации неясно, проводилась ли полная оптимизация с учетом SCRF, или оптимизация проводилась только для газовой фазы, а среда была учтена только потом, в виде точечного расчета.

6) В табл. 7 кроме данных по бензолу представлены данные и по диоксану, почему в качестве растворителя был использован только один бензол?

7) На стр. 14 автореферата фраза «Расчет показал, что вклад эффекта сольватации при оценке термодинамических характеристик стабильных конформеров диселенофосфинатов ... является не существенным, особенно в случае растворителей с низкой полярностью» представляется спорной, потому что исследования проводились только в неполярной среде (бензол), и при таких условиях эффект сольватации обнаружить невозможно.

8) При обсуждении механизмов реакций важно знать не только структурные данные, но и распределение электронной плотности, также для соединений такого рода полезно проводить топологический анализ по Бейдеру для уточнения деталей расчетов.

9) Исследования взаимодействия с водой и спиртами следовало бы провести не только с одной молекулой, но и с двумя и тремя. Исследования других авторов показывают, что учет даже одной дополнительной молекулы растворителя в явном виде способен изменить механизм.

В то же время, представленные замечания не носят принципиального характера и не могут отражаться на высокой оценке представленной диссертации **Исмагиловой Резеды Рафисовны**.

Таким образом, 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» является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. Данные, представленные на работе и выводы, представляемые к защите, не вызывают сомнений и являются научно обоснованными и подтвержденными.

Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и требованиям отраженных в «Положении о присуждении научных степеней», утвержденном постановлением №842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 (в редакции от 01.10.2018 года) (пп. 1,2), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор **Исмагиловой Резеды Рафисовны** заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Отзыв подготовлен старшим научным сотрудником НИИ ФОХ ЮФУ, кандидатом химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия Гапуренко Ольгой Александровной (адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2; тел.: +79034048306; эл.почта: olgapur@inbox.ru). Отзыв

обсужден и утвержден на расширенном семинаре отдела Строения и реакционной способности органических соединений НИИФОХ ЮФУ (протокол № 01/22 от 16 февраля 2022 года)

Старший научный сотрудник отдела строения и реакционной способности органических соединений НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, к.х.н.

Гапуренко Ольга Александровна

Заведующий отделом строения и реакционной способности органических соединений НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, научный руководитель ЮФУ, академик РАН, д.х.н. (специальность 02.00.03, 02.00.04)

Минкин Владимир Исаакович

Адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2, НИИ ФОХ ЮФУ, тел. (863)243-47-00, эл.почта: : [viminkin@sfnedu.ru](mailto:viminkin@sfnedu.ru)

**Наименование организации:** федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42, тел. (863)305-19-90, (863)218-40-00; e-mail: [info@sfnedu.ru](mailto:info@sfnedu.ru); [www.sfnedu.ru](http://www.sfnedu.ru)