

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Кузнецовой Анастасия Андреевны** “Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Арилзамещенные фосфины и их оксиды находят широкое применение в органической химии и материаловедении. Соединения данного структурного типа используются в качестве лигандов комплексообразования для получения эффективных катализаторов органического синтеза. Среди комплексов соединений P(III) и P(V) с различными металлами имеются структуры с уникальными фотофизическими свойствами, позволяющими использовать их, в том числе, для люминесцентной микроскопии в качестве меток для визуализации биологических объектов (биоимиджинг). Арилфосфиноксиды с дополнительным функционализированным фрагментом являются удобными экстрагентами редкоземельных и трансурановых элементов. Безусловно, востребованность фосфорорганических соединений требует тщательного изучения их структурных параметров, внутри- и межмолекулярных взаимодействий, пространственного строения не только в твердом состоянии, но и в растворах, с привлечением современных расчетных методов анализа. Таким образом, тематика диссертационного исследования Кузнецовой А.А., посвященного экспериментальному и теоретическому конформационному анализу арилфосфинов и их халькогенидов, а также изучению их полярности, обоснованию некоторых механизмов образования, является, несомненно, актуальной.

Диссертационная работа состоит из двух основных разделов, в первом из которых проводится конформационный анализ триарилфосфинов, их оксидов, сульфидов и селенидов, исследуется полярность изучаемых соединений, а также с помощью квантово-химических расчетов оценивается вероятность стадий механизма образования триарилфосфинов в реакции с участием элементарного красного фосфора и *n*-фтортолуола. Вторая часть работы связана с экспериментальным и теоретическим изучением структурных особенностей дифенилфосфорилсодержащих амидов уксусной и дигликолевой кислот. В этой части работы также проводится теоретическое исследование двух альтернативных путей образования *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты. В ходе выполнения работы автору удалось получить ряд новых результатов, имеющих научно-практическую и теоретическую значимость. В частности, автору удалось определить наиболее энергетически выгодные конформации изученных фосфорорганических соединений в растворе, а также показать наличие внутримолекулярных водородных связей в молекулах, с использованием экспериментальных и расчетных методов определить их дипольный момент в разных растворителях. Важным результатом работы также являются новые сведения о вероятных механизмах образования триарилфосфинов и фосфорилсодержащих амидов карбоновых кислот. С использованием квантово-химических расчетов выявлены лимитирующие стадии синтетических схем, показана важная роль растворителя в снижении энергии активации элементарных стадий при образовании *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты.

В целом, полученные результаты значительно расширяют теоретические представления о строении фосфорорганических соединений и позволяют прогнозировать направление их взаимодействия с различными реагентами. Автореферат подтверждает высокий уровень экспериментальной и теоретической подготовки автора, демонстрирует тщательность проведенных исследований, обоснованность сделанных выводов.

При прочтении автореферата возникает вопрос по поводу механизма, приведенного на схеме 3: с учетом эндотермичности всех стадий S_NAr процесса образования три(*n*-толил)фосфина рассматривались ли альтернативные варианты механизмов отщепления-присоединения или одноэлектронного переноса? Также представляется не вполне корректным использование обозначения “P=X” для одной пары электронов фосфинов. Стилистическое замечание: автор пишет про объекты исследования, что их строение в литературе “изучено поверхностно” (стр. 7), подразумевая, что проводился спектральный и рентгеноструктурный анализ. В данном случае было бы уместнее написать, что не проводился анализ расчетными методами.

Как можно заключить из данных, представленных в автореферате, диссертационная работа Кузнецовой А.А. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, безусловно, соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., в ред. действующего постановления правительства РФ от 21.04.2016 № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а ее автор, **Кузнецова Анастасия Андреевна**, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия,
профессор кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза
Химического факультета МГУ

Аверина Е. Б.

15 февраля 2024 г.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Телефон: +74959391234;

Контактные данные: elaver@med.chem.msu.ru; +74959393969

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

