

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы КУЗНЕЦОВОЙ АНАСТАСИИ 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.

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. 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 Кузнецовой А.А. посвящена изучению экспериментального и теоретического конформационного анализа новых или малоизученных соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями $P=X$ ($X = O, S, Se$) и ароматическими заместителями в растворе и установление механизмов реакций получения этих соединений. Соединения трёх- и четырёхкоординированного фосфора, содержащие функциональные группы фосфор-халькоген и пространственно затруднённые ароматические заместители, обладают способностью координировать металлы и представляют интерес как лиганды для создания металлокомплексов различного назначения.

Первая часть работы посвящена изучению полярности и конформационному анализу соединений P(III) и P(IV) с тремя ароматическими заместителями и связями $P=X$ ($X = O, S, Se$) и установлению механизмов реакций их получения. Строение триарил(гетарил)замещённых фосфинов и их халькогенидов в свободном состоянии изучено поверхностно, в то время как информация о пространственном строении в растворе необходима для установления механизмов реакций с участием этих соединений, для определения взаимосвязи с комплексообразующей способностью. Так, изучена полярность, строение, конформационный анализ фосфинов с тремя 3- и 4-толильными заместителями, три(1-нафтил)- и три(2-нафтил)фосфинов и их халькогенидов, фосфинов с тремя 2-(4-пиридил)этильными и 2-(2-пиридил)этильными заместителями и их халькогенидов. Показано, что для три(1-нафтил)фосфина, трис(4-метилфенил)фосфина и его халькогенидов в растворе реализуется один конформер с *gosh*-ориентацией заместителей относительно связи $P=X$ ($X = NЭП, O, S, Se$), в то время как для три(1-нафтил)фосфинхалькогенидов, три(2-нафтил)фосфина, трис(3-метилфенил)фосфина и их халькогенидов в растворе реализуется равновесие нескольких конформеров с преимущественно незаслонёнными *gosh*- или *транс*-ориентациями заместителей, трис[2-(2-пиридил)этил]фосфин и трис[2-(4-пиридил)этил]фосфин и их халькогениды в растворе существуют в виде конформационного равновесия с преобладанием форм с *gosh*- ориентацией связи Csp^3-Csp^3 пиридилэтильных заместителей относительно связи $P=X$ ($X = NЭП, O, S, Se$).

В качестве примера изучения механизма реакции приведен механизм реакции получения трис(4-метил)фенилфосфина из красного фосфора и 1-метил-4-фторбензола. Теоретическое исследование реакции проведено в сверхосновной среде с использованием метода DFT B3PW91/TZVP. Показано, что реакция протекает в три стадии присоединения арильных заместителей к фосфору, которые инициируются разрушением связей фосфор-фосфор гидроксид-анионом. Энергии переходных состояний снижаются при введении последующих арильных заместителей к фосфору.

Вторая часть работы посвящена исследованию конформационного анализа и механизмов реакций получения фосфорилсодержащих амидов. Производные карбаоилметилфосфиноксидов (КМФО) и диамидов дигликолевой кислоты (ДГА) известны как эффективные экстрагенты редкоземельных элементов и актиноидов из растворов минеральных кислот и используются в промышленных процессах переработки радиоактивных отходов. Строение КМФО и ДГА в свободном состоянии изучено в малой степени, в то время как данные о пространственном строении в растворе могут использоваться для установления реакционной и комплексообразующей способности производных КМФО и ДГА.

Таким образом, **впервые** определены полярность, строение, осуществлён конформационный анализ в растворе *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты, ряда *N,N*-диалкил-амидов дифенилфосфорилуксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями, *N*-(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламидами дифенилфосфорилуксусной кислоты, ряда *N,N*-диалкил-амидов дифенилфосфорилуксусной кислоты с этильными, бутильными и октильными заместителями, *N*-(дифенилфосфорил)алкил-*N*-алкиламидами дифенилфосфорилуксусной кислоты, бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенил-фосфорилэтил)]амидов дигликолевой кислоты. **Впервые** теоретически исследованы реакции получения *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты из хлорангидридов фосфорилуксусных кислот и аминов и амидированием фосфорилуксусных кислот триамидофосфитом.

Диссертационная работа Кузнецовой А.А. без сомнения обладает **теоретической и практической** значимостью. Новая информация о строении и конформациях фосфорорганических соединений со многими осями внутреннего вращения имеет фундаментальное значение в теории конформационного анализа элементарных соединений. Дипольные моменты, полученные в работе для новых соединений, пополняют базу данных по полярности молекул. Использование результатов конформационного анализа полезно для выявления закономерностей, связывающих строение и комплексообразующую способность ФОС с ароматическими заместителями и кратными связями фосфор-халькоген, и дальнейшего поиска более эффективных лигандов, а также установления механизмов реакций с участием этих соединений.

При выполнении диссертационной работы использовался комплекс физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и квантово-химические расчеты – метод теории функционала плотности DFT B3PW91 с использованием различных базисов и модели учёта растворителя.

Автореферат диссертации достаточно полно охватывает основные аспекты и результаты исследования. По актуальности, степени обоснованности научных положений, достоверности и новизне, практической значимости диссертационная работа **Кузнецовой Анастасии Андреевны «Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями»** отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, соответствует заявленной специальности 1.4.4 – физическая химия, а ее автор Кузнецова А.А. 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

Гаврилова Елена Леонидовна