

О Т З Ы В

на автореферат диссертации 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 в диссертационный совет 24.1.225.01 при Федеральном исследовательском центре «Казанский научный центр Российской академии наук» по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Фосфины и их производные хорошо зарекомендовали себя как потенциально биологически активные соединения и экстрагенты для извлечения редкоземельных элементов. Кроме того, комплексы, содержащие фосфорсодержащие лиганды активно используются в качестве катализаторов различных процессов. Немаловажную роль при этом играет пространственная и электронная организация фосфорсодержащего компонента системы. В этой связи работа Кузнецовой Анастасии Андреевны, посвященная экспериментальному и теоретическому изучению дипольных моментов ряда фосфинов и их халькогенидных производных, содержащих при атоме фосфора ароматический заместитель, а также квантово-химическому исследованию механизмов их получения, несомненно, *актуальна*.

Задачи, поставленные в диссертационном исследовании, выполнены Кузнецовой Анастасией Андреевной в полном объеме. Показано, что фосфин, содержащий три *n*-толильных заместителя, и его халькогенидные производные (оксид, сульфид и селенид) существуют в виде одного конформера с *gosh*-ориентацией заместителей относительно неподеленной электронной пары атома фосфора или кратной связи $P=X$. Аналогичная картина характерна для фосфина, содержащего три α -нафтильных заместителя. В случае производных фосфина с *m*-толильным или β -нафтильным заместителем реализуется конформационное равновесие. Еще больше конформеров характерно для фосфинов и их халькогенидных производных, содержащих 2-(4-пиридил)этильный и, особенно, 2-(2-пиридил)этильный фрагмент, что кажется совершенно закономерным. На примере три(*n*-толил)фосфина квантово-химически изучен процесс его образования реакцией красного фосфора с 4-фтортолуолом. Отмечено, что процесс инициируется разрушением связей P-P при действии гидроксидного аниона с последующим ароматическим нуклеофильным замещением аниона фтора и каждая следующая стадия характеризуется меньшим энергетическим барьером. Особый интерес представляет часть работы, посвященная конформационному анализу полидентатных *N,N*-дибутиламида дибутилфосфорилуксусной кислоты, *N,N*-диалкиламида и *N*-алкил-*N*-(дифенилфосфорил)алкиламида дифенилуксусной кислоты, а также бис[*N*-алкил-*N*-(2-дифенилфосфорил)этил]амидов дигликолевой кислоты, которые существуют в виде равновесных смесей конформеров. Методами квантовой химии изучено два альтернативных подхода к получению *N*-(2-дифенилфосфорил)этил-*N*-метиламида дифенилфосфорилуксусной кислоты. Первый подход базируется на получении хлорангидрида при действии PCl_3 на дифенилфосфорилуксусную кислоту с последующим ацилированием соответствующего вторичного амина. Второй подход основан на получении триамидофосфина (при действии PCl_3 на соответствующий вторичный амин), которым далее амидируют дифенилфосфонилуксусную кислоту.

Вместе с тем, при прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. В автореферате в таблицах указано процентное содержание конформеров. Это расчетная величина по данным квантово-химических расчетов?

2. На С. 13 указано переходное состояние для реакции ароматического нуклеофильного замещения, из которого непонятно по ареновому или ариновому механизму протекает замещение аниона фтора.

3. В автореферате присутствуют неудачные выражения: «этиленовый мостик», формула фосфористой кислоты в схеме 5 (С. 19) должна быть «P(OH)₃» или «H₂P(O)₃» или «HP(O)(OH)₂».

Высказанные вопросы и замечания по рецензируемой работе не умаляют научную значимость и очевидные достоинства выполненного диссертационного исследования.

Автореферат четко изложен и написан отличным химическим языком. Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений. Материал диссертационного исследования опубликован в виде 7 статей (Scopus, WoS) и апробирован на 10 конференциях международного и всероссийского уровня (14 тезисов).

В целом, диссертационная работа «*Конформационный анализ и механизмы реакций получения соединений трёх- и четырёхкоординированного фосфора со связями P=O, P=S, P=Se и ароматическими заместителями*» является научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности и новизне, уровню решения поставленных задач, достоверности, теоретической и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в действующей редакции), а её автор – Кузнецова Анастасия Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Дата оформления отзыва: 04.03.2024

Декан факультета химии РГПУ им. А. И. Герцена,
доктор химических наук, доцент
(02.00.03– Органическая химия)

Сергей Валентинович Макаренко

Доцент кафедры органической химии,
кандидат химических наук, доцент
(02.00.03– Органическая химия)

Руслан Измаилович Байчурин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена», 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48, тел.: 8-812-571-38-00, organic@ Herzen.spb.ru