

ЗАКЛЮЧЕНИЕ диссертационного совета **24.1.225.01**,
созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени **кандидата наук**

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 16 марта 2022 г., протокол № 05

о присуждении **Исмагиловой Резеде Рафисовне**, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Конформации и механизмы реакций соединений четырехкоординированного фосфора со связями $P=X$ ($X = O, S, Se$) и гипервалентных кремния и германия с нуклеофильными реагентами»** по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24 декабря 2021 г., протокол № 40, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель **Исмагилова Резеда Рафисовна**, 30.12.1992 года рождения, в 2016 г. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». В 2016-2020 гг. обучалась в очной аспирантуре в ФГАОУ ВО КФУ по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертация **выполнена** на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Научный руководитель – доктор химических наук **Верещагина Яна Александровна**, профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Официальные оппоненты:

Гаврилова Елена Леонидовна, доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ),

Лодочникова Ольга Александровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследований Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет» – в своем положительном заключении, составленном и подписанном сотрудниками отдела строения и реакционной способности органических соединений НИИ физической и органической химии кандидатом химических наук Гапуренко Ольгой Александровной и доктором химических наук, академиком РАН Минкиным Владимиром Исааковичем, указала, что диссертационная работа Исмагиловой Р.Р. «является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне. ... Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия и требованиям, ... предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Исмагилова Резеда Рафисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается общностью тематики и областью научных интересов ведущей организации и официальных оппонентов, а именно исследованиями в области строения и реакционной способности органических и элементоорганических соединений.

На автореферат диссертации поступило 5 отзывов, все положительные. Отзывы получены от:

- д.х.н. Корнева А.Н. (Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева), *отзыв без замечаний*;
- д.х.н. Авериной Е.Б. (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова), *в качестве замечания отмечается отсутствие в автореферате сопоставления расчетных и экспериментальных данных по механизмам изученных реакций*;
- к.х.н. Романовой К.А. (ФГБОУ ВО КНИТУ), *отзыв без замечаний*;
- д.х.н. Артемьева А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), *отзыв без замечаний*;
- д.х.н., г.н.с. Кочиной Т.А. (Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова), *отзыв без замечаний*.

Соискатель является соавтором 14 статей, 9 из них – по теме диссертации, все опубликованы в журналах, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 72 стр. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, в анализе литературных данных и обобщении полученных результатов. Диссертационная работа не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые работы:

1. Верещагина, Я.А. Фосфорил- и тиофосфорилфункционализированные енаминокетоны: полярность и конформационный анализ / Я.А. Верещагина, А.З. Алимова, Д.В. Чачков, Р.Р. Ханафиева*, В.А. Козлов, Э.А. Ишмаева // Журн. орг. химии. – 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 1290-1293.

2. Vereshchagina, Ya. Polarity and structure of derivatives of bis(2-phenylethyl)selenophosphinic acid / Ya. Vereshchagina, R. Khanafieva*, D. Chachkov // Pure Appl. Chem. – 2017. – Vol. 89. – Is. 3. – P. 393-401.

3. Верещагина, Я.А. Полярность и структура Se-эфиров диселенофосфиновых кислот: экспериментальный и теоретический

*Фамилия Ханафиева была изменена на Исмагилову 03.08.2017 г.

конформационный анализ в растворе / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, С.Ф. Малышева., Н.А. Белогорлова. // Журн. общ. химии. – 2019. – Т. 89. – № 5. – С. 739-749.

4. Chachkov, D.V. Mechanism of reactions of 1-substituted silatranes and germatranes, 2,2-disubstituted silocanes and germocanes, 1,1,1-trisubstituted hyposilatranes and germatranes with alcohols (methanol, ethanol): DFT study / D.V. Chachkov, R.R. Ismagilova, Ya.A. Vereshchagina // Molecules. – 2020. – V. 25. – Article 2803.

5. Верещагина, Я.А. Квантово-химическое исследование присоединения вторичных фосфинхалькогенидов к винилселенидам / Я.А. Верещагина, Р.Р. Исмагилова, Д.В. Чачков, Н.А. Чернышева // Журн. орг. химии. – 2020. – Т. 56. – № 10. – С. 1509–1515.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– **впервые определены** полярность и строение в растворе (в неполярных растворителях) не исследованных ранее функционализированных енаминокетонов. **Установлено**, что в растворе (тио)фосфорилзамещенные енаминокетоны существуют в виде смеси изомеров, в которой преобладают *E*-изомеры с внутримолекулярной водородной связью $P=X\cdots H-N$ ($X = O, S$). 3-{2-[(Дифенилфосфорил)метил]фениламино}-1-фенилпроп-2-ен-1-он конформационно однороден и существует в виде *Z*-изомера с внутримолекулярной водородной связью $C=O\cdots H-N$;

– **впервые определена** полярность и осуществлен конформационный анализ $P(X)$ -модифицированных ($X = O, S$) *N*-арилкарбомоилметилфосфиноксидов и -сульфидов методами дипольных моментов и квантовой химии. Для дифенил(тио)фосфорилфункционализированных ацетамидов в растворе реализуется конформационное равновесие нескольких форм с внутримолекулярными водородными связями $P=X\cdots H-N$ ($X = O, S$) и короткими контактами $P=O\cdots H-C_{sp^3}$ и $C=O\cdots H-C_{Ph}$, в котором преобладает энергетически предпочтительный конформер с *цис,гош*-ориентацией заместителей относительно (тио)фосфорильных групп, дополнительно стабилизированный за счет π, π -сопряжения;

– **впервые определена** полярность и осуществлен экспериментальный и теоретический конформационный анализ бис(2-фенилэтил)(*O*-фенил)фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*O*-(1-нафтил))фосфинселенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-этил)фосфин-селенида, бис(2-фенилэтил)(*S*-фенил)фосфинселенида и бис(2-фенилэтил)(*N*-фенил)-фосфинселенида методом дипольных моментов и квантово-химических расчетов. Дифенилэтилфосфиноселеноаты существуют в конформационном равновесии незаслоненных *гош*- и *транс*-форм с пропеллерным расположением заместителей относительно связи $P=Se$; заслоненная *цис*-ориентация тиоэтильного заместителя в *S*-этилдифенилэтилфосфиноселеноате обусловлена образованием внутримолекулярных коротких контактов $P=Se \cdots H-C_{sp^3}$;

– **впервые определена** полярность *Se*-эфиров диселенофосфиновых кислот и осуществлен их конформационный анализ. **Установлено**, что в растворе эти диорганодиселенофосфинаты существуют в виде конформационного равновесия нескольких форм с заторможенными *гош*- и *транс*- или заслоненной *цис*-ориентациями заместителей относительно связи $P=Se$. Наличие заслоненных *цис*-конформаций объясняется образованием внутримолекулярных контактов $H \cdots Se$ с участием атома водорода *Se*-алкильных(бензильных) или фенильных заместителей у атома фосфора и атомом селена $P=Se$ группы;

– **предложен механизм реакций** присоединения вторичных фосфинсульфидов и фосфинселенидов с алкильными, фенильными и фенилалкильными заместителями к винилпентил- и винилгексилселенидам. Согласно расчетам методом DFT B3PW91/6-31G(d) эти реакции протекают против правила Марковникова по молекулярному механизму через энергетически выгодное восьмичленное переходное состояние и приводят к образованию третичных фосфинхалькогенидов; вторичные фосфинселениды более реакционноспособны по сравнению с соответствующими фосфинсульфидами;

– **впервые** проведен конформационный анализ и установлено строение в растворе замещенных силатранов и герматранов, а также их квази- и гипоаналогов, которые представляют собой классические атрановые системы,

где атом кремния или германия имеет структуру уплощенного тетраэдра, заместитель при нем занимает аксиальное положение, азотсодержащие фрагменты также уплощены;

– **впервые** теоретически исследованы реакции присоединения воды, метанола, этанола к замещенным силатранам, герматранам, их квази- и гипоаналогам. **Найдено**, что реакции протекают по одинаковому механизму в одну стадию с образованием предреакционных комплексов, далее трансформирующихся в переходные состояния, которые при дальнейшем разрыве одной из связей Si(Ge)–O ведут к образованию продуктов реакций. **Установлена** существенная роль энтальпийной составляющей в этих реакциях; **найден**, что с уменьшением электроотрицательности заместителя у кремния (германия) в атрановых структурах возрастает величина энтальпии активации;

– **установлено**, что энергии активации и энергии Гиббса активации реакций атрановых структур как с водой, так и со спиртами (метанолом, этанолом) уменьшаются в рядах атраны–оканы–гипоатраны. Согласно теоретическим расчетам, реакции германийсодержащих производных характеризуются меньшими энергиями активации по сравнению с кремнийсодержащими соединениями.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– **предложены** механизмы реакций комплексообразования элементоорганических соединений с несколькими осями внутреннего вращения на основе выявленных особенностей их конформационного поведения, что позволяет судить об их реакционной способности и **вносит существенный вклад** в развитие общей теории конформационного анализа подобных соединений;

– **получены** количественные данные по экспериментальной полярности в растворе новых или не изученных соединений четырехкоординированного фосфора со связями $P=X$ ($X = O, S, Se$);

– **получены** данные по пространственному строению обширного массива фосфор-, кремний-, германийорганических соединений, для которых в стабилизации реализующихся структур большое значение имеет возможность образования внутримолекулярных коротких контактов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

производные исследованных в диссертационной работе соединений используются в качестве разнообразных эффективных лигандов в комплексообразовании различного и многоцелевого назначения. Основные результаты и выводы, содержащиеся в работе, могут быть использованы химиками-синтетиками при создании лигандов для дизайна металлокомплексных структур.

Результаты настоящего исследования полезны как для развития конформационного анализа элементоорганических и органических соединений, так и для объяснения и прогнозирования реакционной способности таких соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

представленные в диссертационной работе результаты получены на современном оборудовании с использованием комплекса взаимодополняющих друг друга физических методов исследования (дипольные моменты, ИК спектроскопия) и современных квантово-химических расчетов (DFT B3PW91). Результаты, полученные различными методами, являются воспроизводимыми и хорошо согласуются друг с другом. Проведен критический анализ экспериментальных и теоретических данных.

Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке целей и задач исследования, планировании и проведении экспериментальной части работы, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов. Диссертант участвовал в подготовке публикаций по теме диссертационного исследования; в апробации результатов на конференциях. Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или при ее непосредственном участии.

В ходе защиты Исмагилова Р.Р. исчерпывающе ответила на вопросы, заданные в ходе заседания диссертационного совета. Критических замечаний высказано не было.

На заседании 16 марта 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Исмагиловой Резеде Рафисовне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение

научной задачи, заключающейся в определении полярности, исследовании пространственного строения и реакционной способности обширного массива новых или неизученных ранее полифункциональных фосфор-, кремний-, германийорганических соединений.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 26 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя диссертационного совета,

д.х.н., профессор

Литвинов Игорь Анатольевич

Ученый секретарь диссертационного совета,

к.х.н.

Торопчина Асия Васильевна

16 марта 2022 года