

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

НУРИСЛАМОВА РИММА РИНАТОВНА

**МЕХАНИЗМЫ АЛКИЛЬНОГО ОБМЕНА И ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФОЛАНОВ В
РЕАКЦИЯХ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЦИКЛИЧЕСКИХ АЛКИЛАЛАНОВ С
ГАЛОГЕНИДАМИ ФОСФОРА (III)**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Профиль подготовки Органическая химия

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2024

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Тюмкина Татьяна Викторовна

кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

Рецензенты:

Махаматханова Алевтина Леонидовна

кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

Маллябаева Марина Ивановна

кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «18» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 71.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Металлоорганические комплексы на основе алюминий органических соединений, так же как и на основе вторичных фосфиноксидов (SPO) широко применяются в гомогенном катализе. Поиск циклических SPO-лигандов, например, фосфоланов, которые вследствие их определенной стереохимии, могли бы направленно влиять на процесс катализа, тем не менее продолжается. Недавно в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН разработан перспективный для практического применения метод синтеза 3-алкил(арил)фосфоланов, 3-алкил(арил)фосфоланоксидов и 3-алкил(арил)-1*H*-фосфоланоксидам в одну препаративную стадию из доступных реагентов — α -олефинов, триэтилалюминия и хлоридов фосфора. Метод основан на реакции каталитического циклоалюминирования α -олефинов с образованием соответствующих алуминакарбоциклов, трансметаллирование которых с помощью фосфор органических соединений приводит к целевым продуктам. Механизм реакции замены атома алюминия на атом фосфора с помощью ди- и тригалогенидов фосфора(III) в алюмоаланах для получения практически важных фосфоланов и фосфоланоксидов ранее не изучался. Более того, в литературе существует ограниченное количество ссылок о взаимодействии ациклических алкилаланов с галогенидами и алкилгалогенидами фосфора.

В связи с вышеизложенным актуальным является изучение механизма взаимодействия алкилаланов и алюмоаланов с фосфорорганическими соединениями с выявлением влияния различных факторов (стерических эффектов, природы переметаллирующего реагента) на результат реакции, что позволит прогнозировать и оптимизировать результаты химических экспериментов. Кроме того, конформационный анализ циклических соединений необходим при идентификации и установлении стереохимии, поскольку спектральные параметры ЯМР зависят не только от стереоизомерии замещенного гетероцикла, но и от его конформационного состояния. Изучение стереохимии, конформации и таутомерии 1*H*-фосфоланоксидов (в том числе полициклической структуры) в рамках данной диссертационной работы является важным для дизайна фосфорсодержащих лигандов, поскольку до сих пор неясно влияние структуры фосфорсодержащего лиганда на те, или иные свойства каталитических систем.

Работа выполнена в лаборатории структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук в соответствии с научным направлением Института в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНК УФИЦ РАН по теме «Создание современных таргетных препаратов для медицины и сельского хозяйства на основе экидистероидов, тритерпеноидов, олигопептидов и полисахаридов, механизмы каталитических реакций и структура соединений» № FMRS-2025-0033) (2022–2024гг), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №24-23-00587).

Цель настоящей работы Теоретическое и экспериментальное исследование механизма алкильного обмена и образования фосфоланов в реакциях циклических и ациклических алкилаланов с галогенидами фосфора (III).

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие наиболее важные задачи:

- Мониторинг реакций $AlEt_3$ и 1-этил-3-бутилалюмоалана с $PhPCl_2$, PCl_3 , PBr_3 с помощью мультядерной 1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР спектроскопии.
- DFT моделирование различных маршрутов реакции триэтилалюминия и 1,2-диэтилалюмоалана с $PhPCl_2$, $PhAl_3$ методом квантовой химии.
- Проведение теоретического конформационного анализа, установление стереохимии и механизма таутомерии для 3-алкил-1*H*-фосфоланоксидов, 3-алкил-1-фенилфосфоланов и 3-алкил-1-фенилфосфоланоксидов.

Научная новизна результатов. Разработан экспериментально и теоретически обоснованный механизм реакций замены атома алюминия на атом фосфора в пятичленных циклах.

- Впервые предложена экспериментально и теоретически обоснованная модель механизма лигандного обмена реакции алкилаланов и галогенидов и арил(алкил)галогенидов фосфора.
- Впервые предложена экспериментально и теоретически обоснованная модель механизма замены атома алюминия в 3-замещенных 1-этил-алюмоланов на атом фосфора с образованием фосфоланов под действием галогенидов и арил(алкил)галогенидов фосфора.
- Впервые проведена стереохимическая идентификация новых нонборнан-аннелированных 1*H*-фосфоланоксидов.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработана теоретически обоснованная и экспериментально подтвержденная модель механизма реакции замены атома алюминия на атом фосфора с помощью хлоридов и алкилхлоридов фосфора (PCl_3 , RPCl_2) в алюмоланах, что значимо при оптимизации получения новых циклических SPO-лигандов. Полученные результаты по конформационной динамике пятичленных фосфоланов и их оксидов будут востребованы в последующих исследованиях взаимосвязи структура-каталитическая активность в практически важных процессах.

Методология и методы исследования. Научный фундамент методологии базируется на привлечении современных квантовохимических программ и оборудования при идентификации элементоорганических соединений. Квантовохимические расчеты проведены с использованием программы PRIRODA-06, разработанной Лайковым. Геометрическая оптимизация, анализ колебательных частот, поиск ПС, сканирование вдоль внутренней координаты реакции (IRC), расчёт энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений проведены на уровне DFT с помощью функционала Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) в комбинации с базисным набором 3 ζ . Электронные конфигурации молекулярных систем были описаны посредством сжатых базисных наборов гауссовых функций размера (5s2p)/[3s2p] для H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для C, (15s11p2d)/[10s6p2d] для Al и Cl, и (20s16p11d)/[14s11p7d] для P, которые были использованы в комбинации с вспомогательными несжатыми базисными наборами гауссовых функций размера (5s2p) для H, (10s3p3d1f) для C, (14s3p3d1f1g) для Al и Cl, и (22s5p5d4f4g) для P. Одномерные (^1H , ^{13}C и ^{27}Al) (ВВО датчик) и двумерные (cosygpqf, hsqcetgp и hmbcgrlpndqf) (ВВ1 датчик) спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance 400 (400.13 МГц (^1H), 100.62 МГц (^{13}C), 100.26 МГц (^{31}P), 104.26 МГц (^{27}Al)) в интервале температур 203-333 К.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработка теоретической и экспериментальной модели механизма реакции замены атома алюминия на атом фосфора с помощью алкил(фенил)дихлоридов и тригалогенидов фосфора в алюмоланах для получения практически важных 3-замещенных 1-фенилфосфоланов, 1-фенилфосфоланоксидов, 1*H*-фосфоланоксидов.
2. Разработка квантовохимической модели лигандного обмена между триэтилалюминием и PhPCl_2 , PCl_3 , PBr_3 . Идентификация продуктов реакции и промежуточных комплексов методами и мультядерной ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР спектроскопии.
3. Установление преимущественной конформации пятичленного цикла 3-замещенных и нонборнан-аннелированных 1*H*-фосфоланоксидов для стереохимической идентификации, а также изучение таутомерии в полярных и неполярных растворителях с помощью мультядерной ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии высокого разрешения и квантовохимических методов.

Степень достоверности результатов. Высокая степень достоверности представленных результатов подтверждается применением современных методов идентификации синтезированных соединений с помощью одномерной (^1H и ^{13}C), двумерной гомо- (COSY, NOESY) и гетероядерной (HSQC, HMBC) спектроскопии, мультядерной спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{27}Al ЯМР, использованием для вычислительных экспериментов современного квантовохимического пакета PRIRODA-06, разработанного Лайковым. Приближение PBE/3 ζ было использовано, так как оно обеспечивает корректное воспроизведение геометрических параметров алюминийорганических соединений (АОС) и фосфорорганических соединений (ФОС).

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийском конгрессе по химии гетероциклических соединений, г. Сочи (2021 г); на VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», г. Уфа (2022 г); на VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова, Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону (2022 г); на XXVII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), г. Нижний Новгород (2024); на XIV международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники - 2021», г. Уфа (2021г); на VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки», (2021 г.); на III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова, г. Казань (2024 г).

Личный вклад автора. Определение темы диссертационной работы, цели и задач исследования проводились автором совместно с научным руководителем. Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке полученных данных, подготовки статей и тезисов докладов по теме работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 12 научных трудов, из них 4 статьи и 8 тезисов докладов на конференциях на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 74 страницах машинописного текста, включает 24 схемы, 32 рисунка и 3 таблицы. Состоит из литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (59 наименования).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. за помощь при выборе направления исследования; к.х.н., доценту Тюмкиной Т.В. за приобретение ценного исследовательского опыта: совместное проведение ЯМР экспериментов, квантовохимических исследований и помощь при обсуждении результатов работы. Автор выражает признательность научному сотруднику лаборатории каталитического синтеза к.х.н. Махаматхановой Алевтине Леонидовне в помощи при синтезе фосфорорганических соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Экспериментальное и теоретическое исследование реакции циклических и полициклических алюминий органических соединений с фосфорорганическими реагентами

С целью разработки квантовохимической модели механизма лигандного обмена между простейшими алкилаланами и тригалогенидами и фенил(алкил)дигалогенидами фосфора, а также идентификации неописанных ранее образующихся комплексов с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах фосфора были исследованы соответствующие реакции.

1.1. Квантовохимическое моделирование взаимодействия триэтилалюминия с хлоридом, бромидом и фенилхлоридами фосфора (III)

Результаты рассчитанных энергетических параметров элементарных стадий для реакций $AlEt_3$ с PCl_3 (а) и PBr_3 (b) представлены на схеме 1.1.1. и рисунке 1.1.1. Как следует из рисунка 1.1.1., в реакции $AlEt_3$ с PCl_3 первоначально происходит хлор-алкильный обмен между атомами алюминия и фосфора, который является термодинамически выгодным процессом, а активационный барьер не превышает 28.4 ккал/моль. Показано, что энергетический барьер перехода второго и третьего атомов хлора на атом алюминия выше, что может затруднять стадии обмена по второй и третьей ступени реакции при комнатной температуре. В случае реакции $AlEt_3$ с PBr_3 барьеры первых двух стадий несколько ниже. Аналогичные выводы о возможности протекания реакции были сделаны для $AlEt_3$ с

PhPCl_2 по данным эксперимента (см схема 1.1.2, рисунок 1.1.2). Найденные промежуточные комплексы являются термодинамически стабильными соединениями.

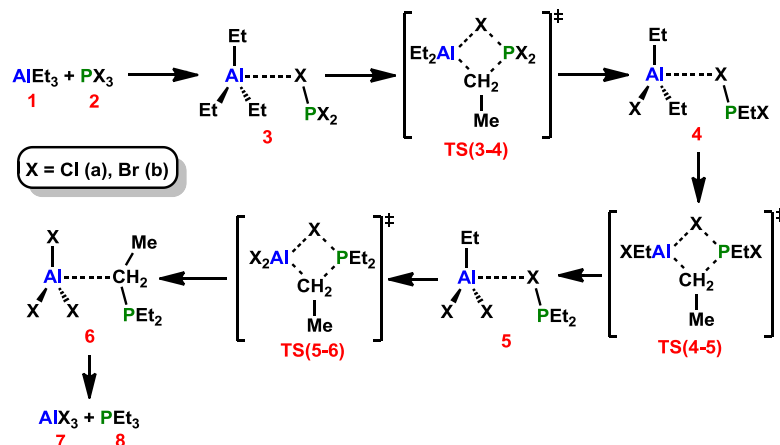


Схема 1.1.1. Механизм реакции хлор-алкильного обмена между AlEt_3 и PCl_3 .

Следует отметить, что для обеих реакций характерно присутствие на поверхности потенциальной энергии предреакционного локального минимума, который приводит к уменьшению активационного барьера первой стадии.

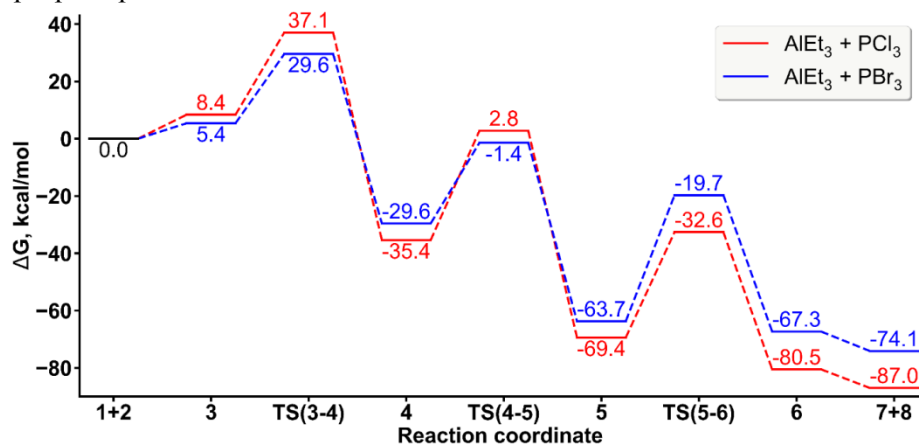


Рисунок 1.1.1. Энергетический профиль реакций лигандного обмена между AlEt_3 и PPhCl_2 .

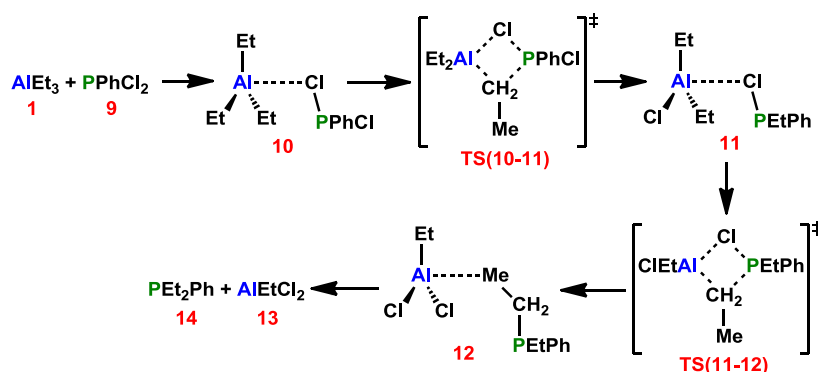


Схема 1.1.2. Механизм реакции между триэтилалюминием и фенилди-хлорфосфином PhPCl_2 .

Таким образом, теоретически обосновано, что реакции АОС с PCl_3 , PBr_3 и PhPCl_2 возможны в стандартных условиях вследствие перехода одного атома галогена на атом металла с образованием термодинамически стабильных комплексов типа $[\text{ClAlEt}_2 \cdot \text{EtPCl}_2]$, $[\text{BrAlEt}_2 \cdot \text{EtPBr}_2]$ и $[\text{ClAlEt}_2 \cdot \text{PhPEtCl}]$. Это согласуется с литературными данными о том, что даже в избытке фосфорорганического реагента выход триэтилфосфина не превышает 30% в условиях комнатной температуры.

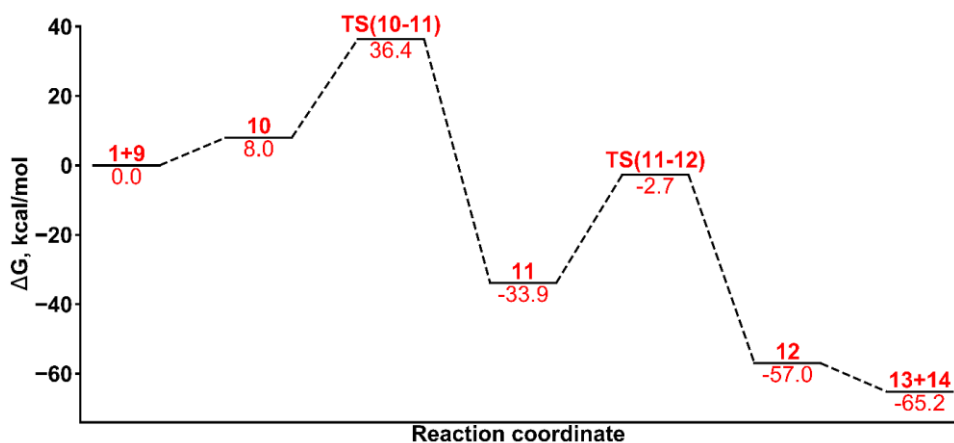
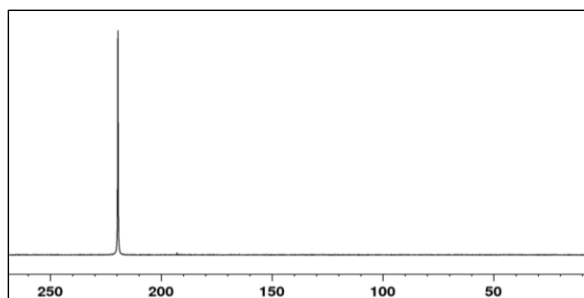


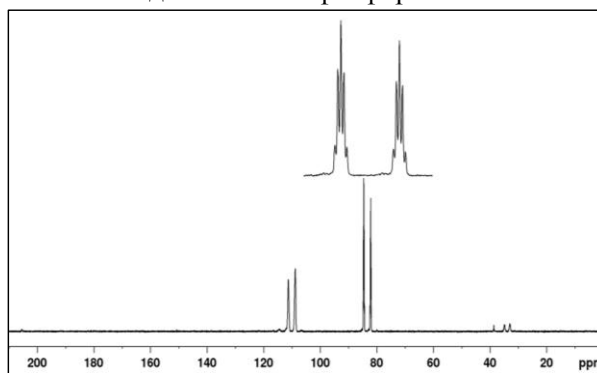
Рисунок 1.1.2. Энергетический профиль лигандного обмена между AlEt_3 и PhPCl_2 .

1.2. Идентификация комплексов триэтилалюминия с PhPCl_2 и хлоридом и бромидом фосфора (III) методом ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР мультаядерной спектроскопии

Анализ спектров ЯМР ^{31}P подтвердил, что предложенные на основе расчетных данных комплексы с триалкилалюминием (рисунок 1.2.1) образуются в различных соотношениях. В спектрах наблюдается расщепление двух сильнополюсных сигналов в области 83 м.д. за счет взаимодействия с протонами, что свидетельствует о наличии алкильных лигандов на атоме фосфора.



а



б

Рисунок 2.1.1. Спектр ЯМР ^{31}P реагента PCl_3 до (а) и после (б) добавления AlEt_3 .

Отнесение сигналов выполнено на основе комплексного анализа теоретических и экспериментальных данных, а также на основе серии аналогичных ЯМР экспериментов с хлоралкилалюминиями и Et_2PCl . Сигнал комплекса $[\text{ClAlEt}_2\cdot\text{PhPEtCl}]$ зафиксирован при -30 м.д. в отрицательной области спектра. Таким образом, установлено, что сигналы Al,P-комплексов при смешивании ациклических алюминий и фосфорорганических соединений смещаются в область сильных полей относительно исходного хлорида фосфора(III).

2. Экспериментальное и теоретическое исследование реакции циклических и полициклических алюминийорганических соединений с фосфорорганическими реагентами

Данная реакция позволяет в одну препаративную стадию из доступных реагентов получать труднодоступные практически важные 3-алкил(арил)фосфоланы и 3-алкил(арил)фосфоланоксиды.

2.1. Квантовохимическое исследование реакции 1-этил-3-бутилалюмолана с PhPCl_2

Первоначально для квантовохимического моделирования механизмов на примере реакции 1,3-диэтил-3-алюмолана с PhPCl_2 были предложены возможные маршруты, представленные на схеме 2.1.1. Поскольку алюмолан **15** содержит заместитель при C^3 атоме, были рассмотрены два подхода молекулы PhPCl_2 к неэквивалентным $\text{Al}-\text{C}^5$ (а, Схема 2.1.1.) и $\text{Al}-\text{C}^2$ (б, Схема 2.1.1.) связям. В

результате атаки фосфорорганического реагента образуются изомерные семичленные циклические интермедиаты **16a** и **16b**, соответственно, которые далее могут в результате внутримолекулярного лигандного обмена трансформироваться в одну элементарную стадию до целевых фосфанов, координированных с молекулой AlEtCl_2 . Другой маршрут включает участие второй молекулы ФОС на стадии трансформации семичленных циклов **16a** и **16b** через формирование дифосфорного соединения с последующей стадией рециклизации.

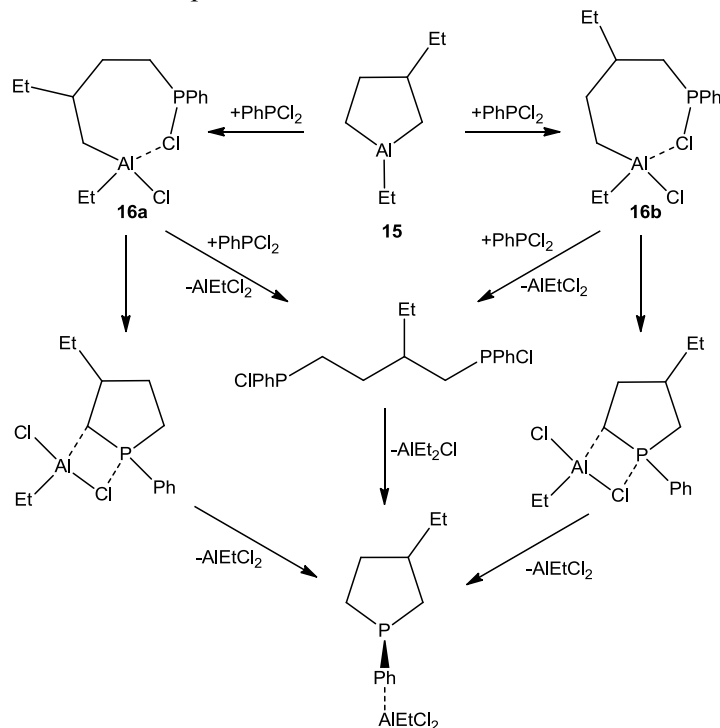


Схема 2.1.1. Моделирование маршрутов реакции взаимодействия алюминолана с PhPCl_2

Результаты вычислений энергетических параметров маршрутов представлены на схемах 2.1.2–2.1.3 и рисунках 2.1.1–2.1.3. Как следует из схемы 2.1.2, маршрут 1 состоит из нескольких последовательных стадий.

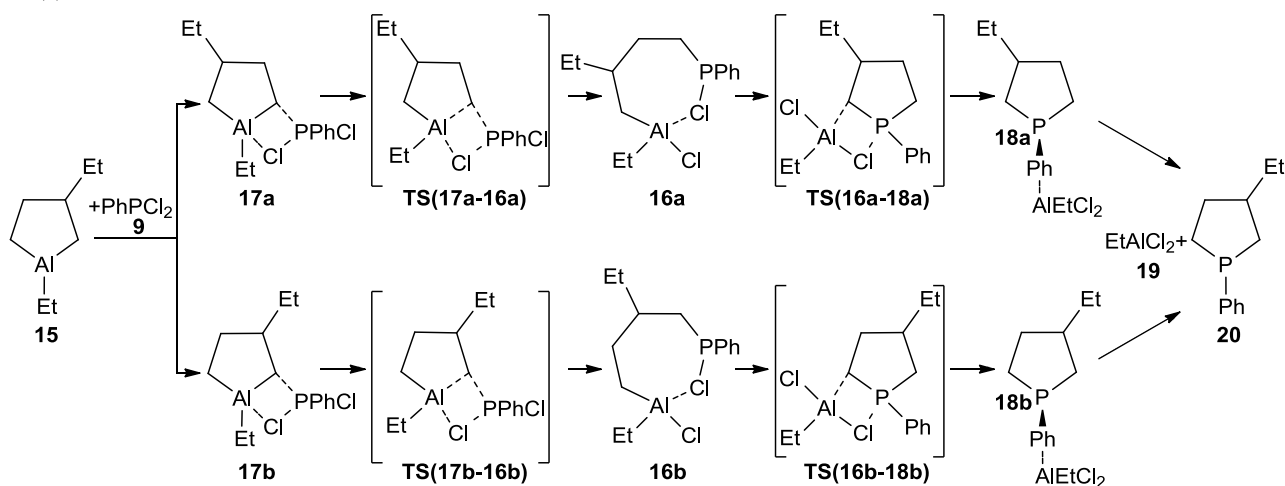


Схема 2.1.2. Трансформации по маршруту 1

Первоначально формируются предреакционные комплексы **17a** (**17b**), в которых на атоме непереходного металла координируется молекула реагента PhPCl_2 за счет сближения с атомом хлора, при этом расстояние Al-Cl составляет 2.70 \AA . Далее в переходном состоянии это значение уменьшается до $d(\text{Al-Cl}) = 2.17 \text{ \AA}$ с одновременным разрывом Al-C связи металлацикла и формированием ковалентной P-C^2 (или P-C^5) связи уже в составе интермедиатов **16a** или **16b**.

Следует отметить, что предпочтительно образуется связь P-C², по-видимому, из-за относительно большего заряда на атоме C² по сравнению с углеродным атомом цикла в пятом положении. Действительно, интермедиат **16b** является более устойчивым, чем **16a**, и образуется с меньшим активационным барьером (~ 3 ккал/моль), что свидетельствует об энергетическом преимуществе атаки молекулы PhPCl₂ с замещенной стороны алюмолана. Таким образом, следующая стадия реакции алюмолана с молекулой ФОС может представлять собой внутримолекулярный лигандный обмен между атомами алюминия и фосфора. Действительно, как показали расчеты данной реакции образования фосфолана непосредственно из **16b** (так же как из **16a**), такой переход атома хлора на атом алюминия с замыканием цикла и элиминированием молекулы EtAlCl₂ вполне реализуем при комнатной температуре, о чем свидетельствует незначительный барьер порядка 20.2 ккал/моль (рисунок 2.1.2.). Образующийся *in situ* интермедиат, например, **16b** представляет собой ациклическое бифункциональное соединение (рисунок 2.1.1), в структуре которого атомы алюминия и хлора сближены до $d(\text{Al}-\text{Cl}) = 2.52 \text{ \AA}$ как в предреакционном комплексе **17b**.

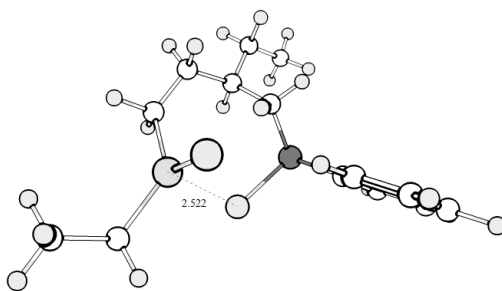


Рисунок 2.1.1. Оптимизированная структура соединения **16b**.

После образования ключевых интермедиатов **16a** и **16b** конкурирующим с маршрутом 1 является маршрут 2 (схема 2.1.3), который предполагает формирование дифосфорзамещенного интермедиата в результате взаимодействия со второй молекулой ФОС и дальнейшей циклизации. Как следует из рисунка, данный процесс из-за сравнительно высоких барьеров не является конкурентноспособным по отношению к маршруту 1 и, очевидно, не реализуется при комнатной температуре.

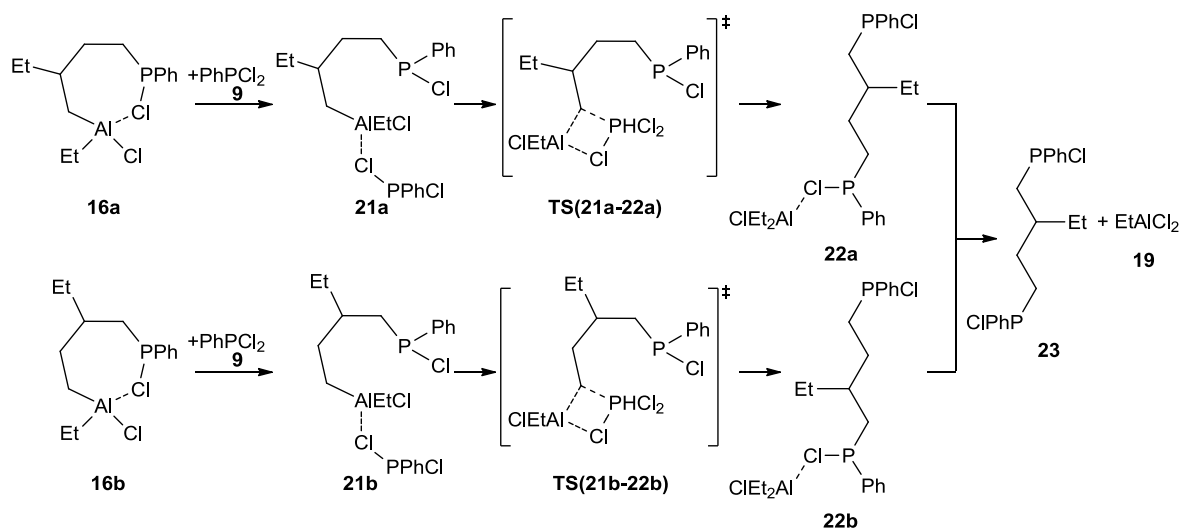


Схема 2.1.3. Трансформации по маршруту 2

Как следует из рисунков 2.1.3 и 2.1.4, максимальный барьер достигает 60.7 ккал/моль, например, в случае циклизации. Таким образом, сравнительный анализ рассчитанных термодинамических и активационных параметров двух возможных маршрутов изучаемой реакции замены атома

непереходного металла алюминия в алюмолане на атом фосфора с помощью фенилдихлорфосфина показал, что двухстадийный механизм включает разрыв пятичленного металлацикла преимущественно по связи Al-C-2 с образованием соответствующего ациклического интермедиата, в котором далее реализуется внутримолекулярный алкил-хлоридный лигандный обмен между гетероатомами.

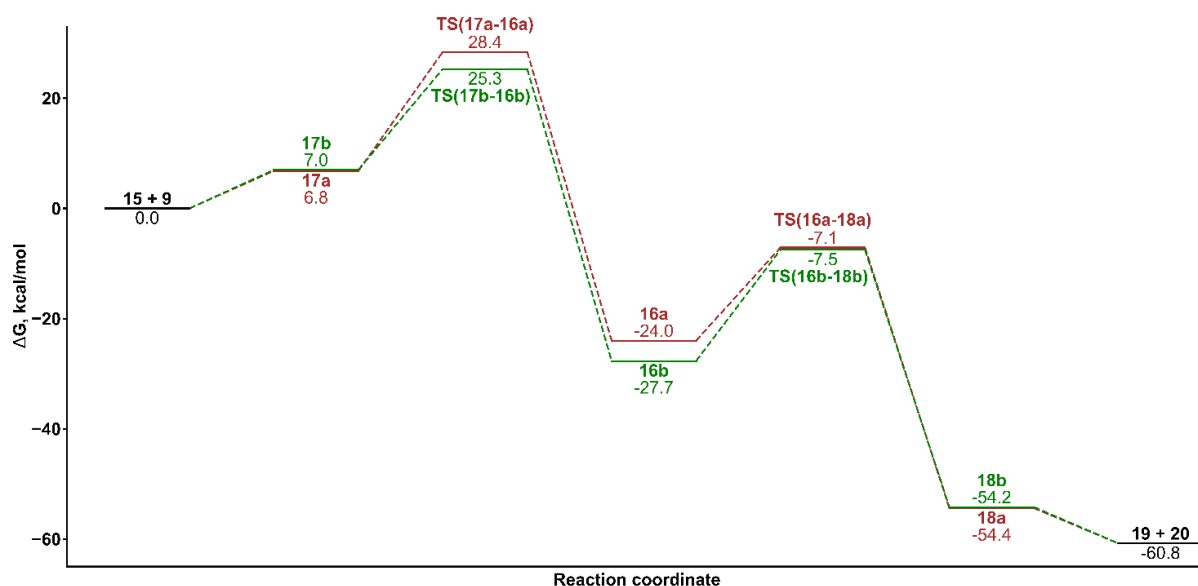


Рисунок 2.1.2. Энергетическая диаграмма реакции 1,3-диэтилалюмолана с PhPCl_2 по маршруту 1.

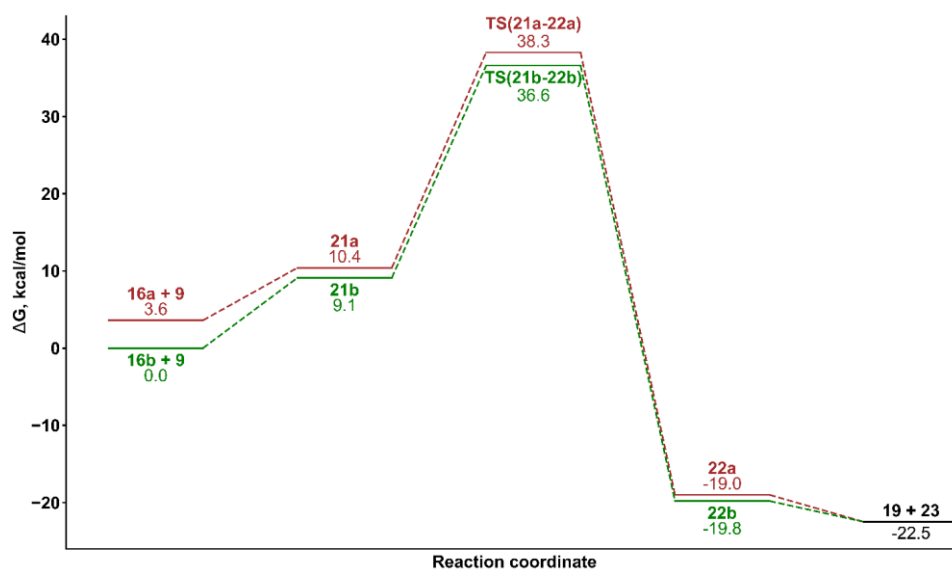


Рисунок 2.1.3 Энергетическая диаграмма реакции 1,3-диэтилалюмолана с PhPCl_2 по маршруту 2.

Вывод, основанный на теоретических данных, хорошо объясняет экспериментальные данные. Так, активационные ($\Delta G^\ddagger < 20$ ккал/моль) и термодинамические ($\Delta G_p < 0$ ккал/моль) параметры описанных выше трансформаций по маршруту 1 свидетельствуют о том, что реакция проходит при комнатной температуре (на начальной стадии требуется охлаждение до -5°C). При этом реакция идет быстро и практически завершается за 30 мин, по истечению которых выход продукта практически не меняется, даже в течение 8 часов. Кроме того, реакция проходит при эквимольном соотношении исходных реагентов, т.е. для количественного выхода фосфолана не требуется избытка ФОС. Очевидно, что в случае реализации маршрута 2, в котором ключевым интермедиатом является дифосфорное соединение, требовался бы избыток PhPCl_2 по крайней мере на начальном этапе эксперимента.

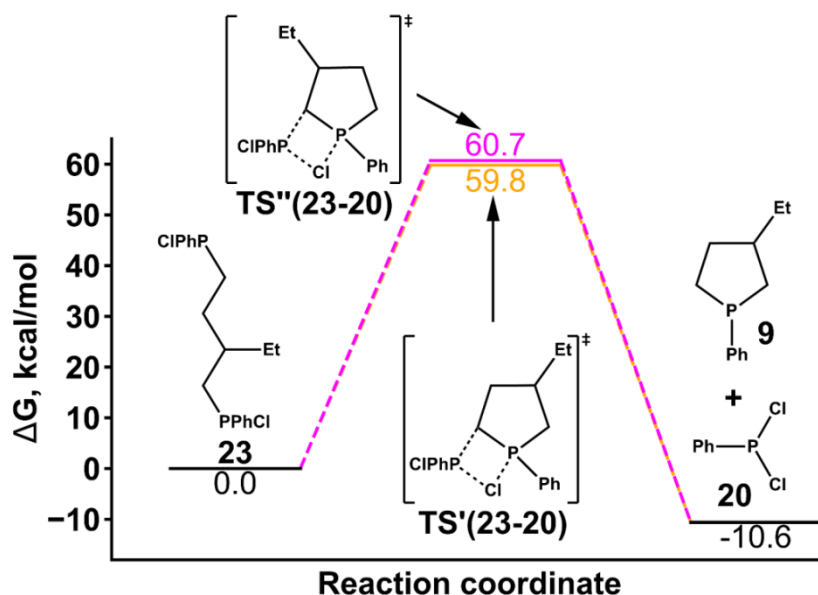


Рисунок 2.1.4. Энергетическая диаграмма реакции циклизации 3-этил-дифосфорбутана в фосфолан **9**.

Сообщалось, что оптимальным растворителем для проведения реакции является толуол, использование которого позволяет достигать максимального выхода замещенных фосфоланов. Тем не менее, взаимодействие алюминачиклопентана с PhPCl_2 может быть осуществлено как в среде неполярных растворителей (пентан, гексан, циклогексан, бензол), так и полярных - галогенсодержащих (хлористый метилен) и эфирных растворителях (ТГФ, диэтиловый эфир) при незначительном снижении выхода.

Таким образом, на основе квантовохимического моделирования реакции образования фосфоланов можно предложить следующий механизм, включающий энергетически преимущественные маршруты реакции (схема 2.1.4). Показано, что уже до стадии гидролиза, применяющегося для нейтрализации АОС, фосфолан сформировался и находится в реакционной смеси в виде комплекса с EtAlCl_2 .

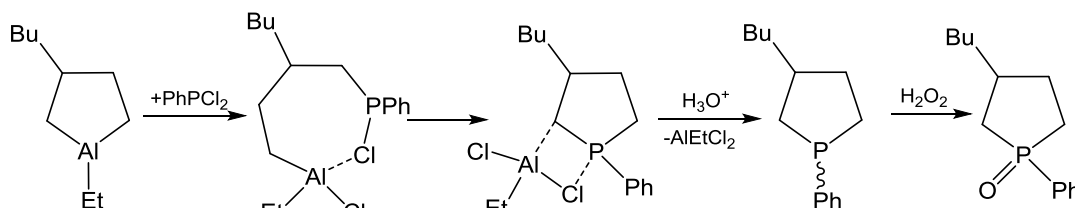


Схема 2.1.4. Механизм реакции замены атома алюминия на атом фосфора в реакции 3-бутил-1-этилалюмолана с фенилдихлорфосфином.

2.2. Исследование механизма реакции 3-бутил-1-этилалюмолана с PhPCl_2 с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии

Предложенный механизм подтверждается данными мультаядерной ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии. Так, в спектре ^{31}P ЯМР реакционной смеси, взятой через 1 час после начала реакции, наблюдались сигналы: один в сильнополюсной области спектра при $\delta = -32.9$ м.д. с максимальной интенсивностью и два с близкими химсдвигами уширенный сигнал в слабополюсной области при $\sim \delta = 81.9$ м.д. (рисунок 2.2.1, а) в соотношении порядка 54:1, соответственно. Установлено, что интегральная интенсивность отмеченных сигналов инвертируется по истечении 8 часов (рисунок 2.2.1, б), в то время как интенсивность остальных сигналов в спектре значительно не изменилась (рисунок 2.2.1, а). Следовательно, сигналы при $\delta = -32.9$ м.д. и $\delta \sim 81.4, 81.72$ м.д. относятся к интермедиатам изучаемой реакции, поскольку под действием воды трансформируются до целевых фосфоланов, проявляющихся в спектрах ^{31}P ЯМР с $\delta = -13.7, -14.2$ м.д. с соотношением

диастереомеров 1:1 (рисунок 2.2.1, б, в). Как видно из рисунка, после гидролиза из-за чувствительности к кислороду воздуха наряду с фосфоланом наблюдается также сигналы стереомеров соответствующего фосфоланооксида при $\delta = 57.8.6, 58.9$ м.д. При этом некоторые сигналы малой интенсивности в финальном спектре на рисунке 2.2.1.б отнесены нами к гидридсодержащим соединениям фосфора на основе экспериментов с подавлением по протонам (рисунок 2.2.1, г), которые, очевидно, относятся к примесным соединениям. После окисления кислородом воздуха наблюдается практически единственный сигнал фосфоланооксида, при этом общее количество остальных сигналов (гидридов фосфора и неидентифицированных ациклических побочных продуктов) в сумме не превышает 10 %. Таким образом, на основании комплексного анализа теоретических и экспериментальных данных мультядерной ЯМР спектроскопии можно предложить структуру ключевых интермедиатов реакции, а именно, ациклическое соединение **16** (а и/или б, R=Bu) с трехвалентным фосфором в составе, которое со временем циклизуется с образованием целевого 3-бутил-1-фенилфосфолана, закомплексованного с молекулой EtAlCl₂.

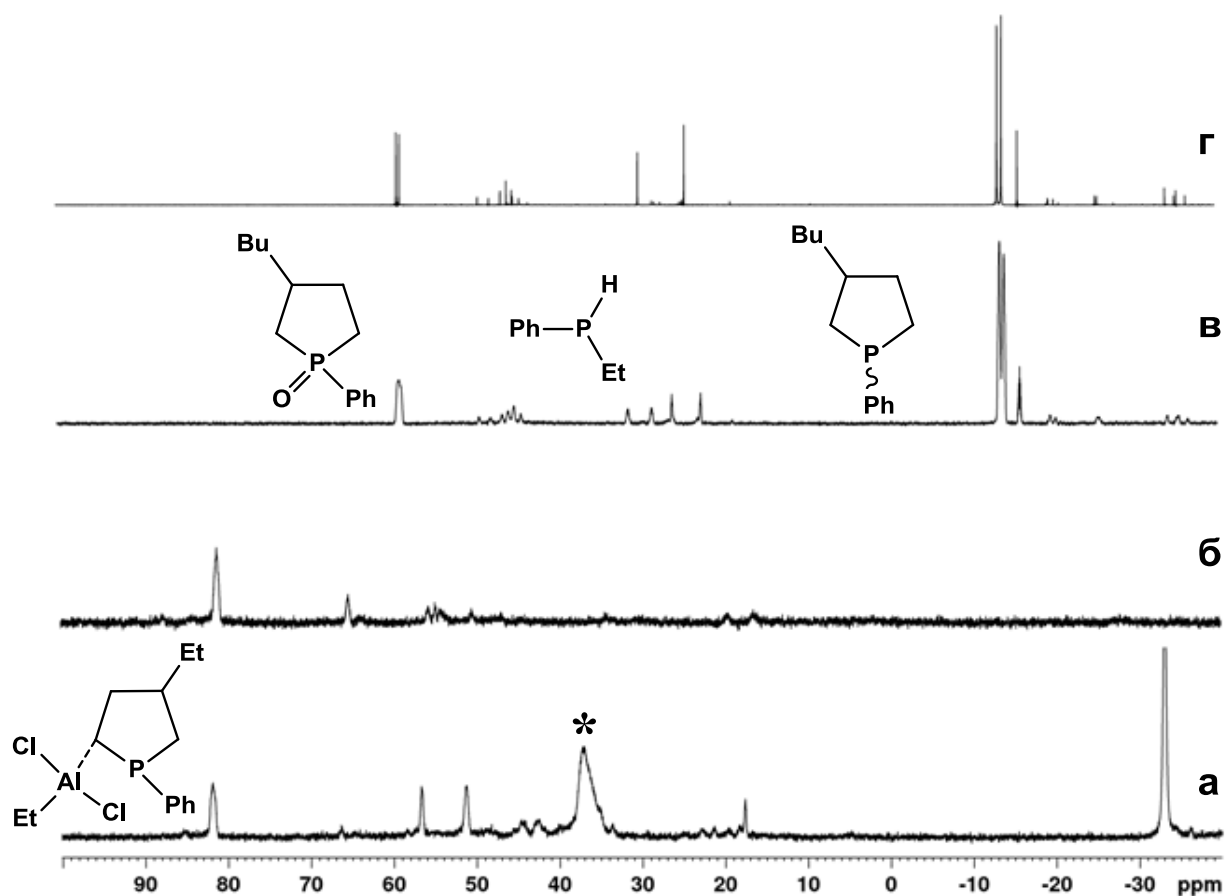


Рисунок 2.2.1. Спектр ЯМР ³¹P реакционной смеси: а) через 1 час после добавления PhPCl₂, б) через 8 часов после добавления PhPCl₂, в) после гидролиза, г) после гидролиза в режиме ³¹P-¹H} (*сигнал не идентифицирован, предположительно ассоциат [AOC·PhPCl₂] типа **17a** и/или **17b**).

Действительно, наличие комплекса с молекулой алюминийорганического соединения (АОС) подтверждается спектральными данными ¹³C ЯМР спектроскопии: наблюдается смещение всех сигналов пятичленного цикла в комплексе с АОС (рисунок 2.2.2, а) относительно фосфолана (рисунок 2.2.2, б).

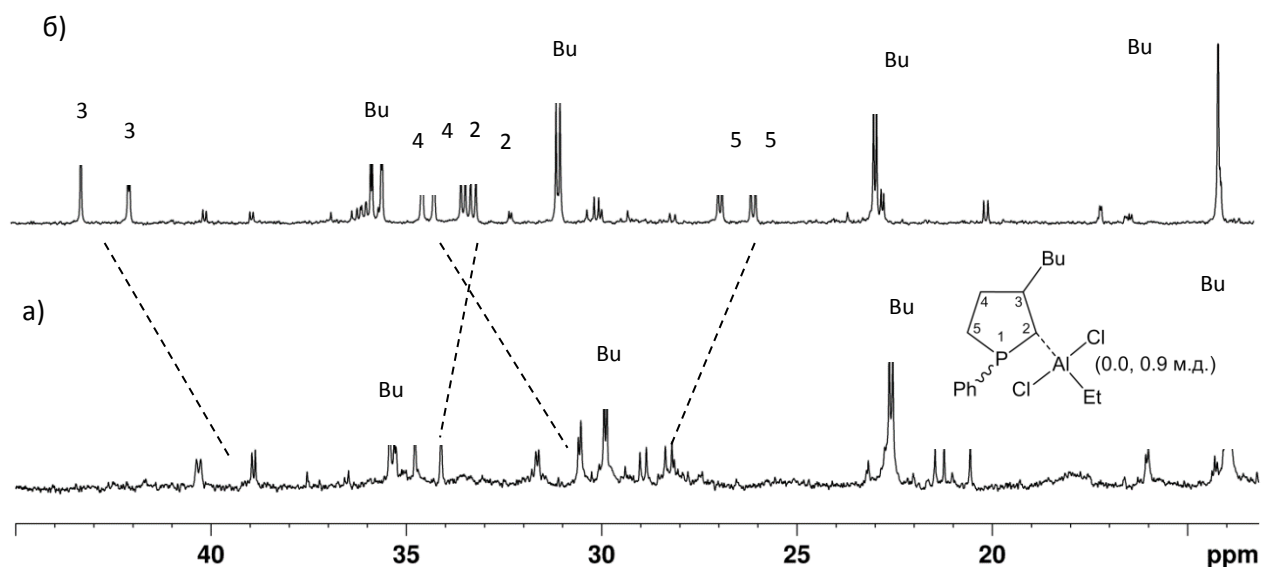


Рисунок 2.2.2. Спектр ЯМР ^{13}C реакционной смеси через 8 часов (а), после гидролиза (б).

3. ЯМР и DFT исследование механизма реакции 1-этил-3-алкил(арил)-замещенных алюмоланов с PCl_3

Разработанный метод позволяет в одну препаративную стадию из доступных реагентов синтезировать циклические 3-алкил(арил)-1*H*-фосфаноксиды.

3.1. Квантовохимическое исследование реакции 3-бутил-1-этилалюмолана с PCl_3

Согласно разработанной ранее схеме (см. схему 2.1.1.) для моделирования изучаемой реакции были рассмотрены два подхода молекулы PCl_3 к исходному алюмолану по эндоциклическим связям $\text{Al}-\text{C}^5$ (а) и $\text{Al}-\text{C}^2$ (б) (схема 3.1.1.).

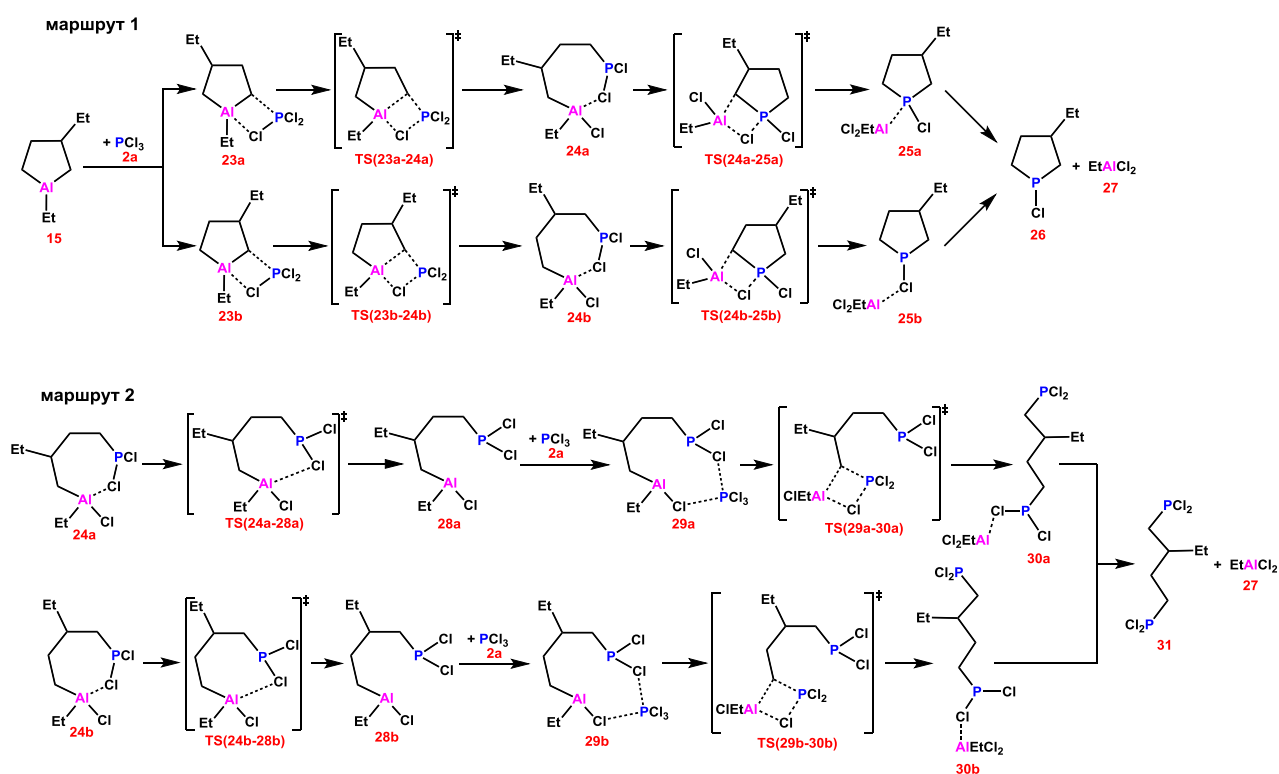


Схема 3.1.1. Трансформации по маршрутам 1 и 2.

Продукты могут быть представлены семичленными циклическими изомерными интермедиатами, которые могут быть преобразованы в целевые фосфоланы **26**, координированные с молекулой AlEtCl_2 , в одну элементарную стадию за счет внутримолекулярного обмена лигандами. Такая последовательность превращений обозначена как маршрут 1 на схеме 3.1.1. Альтернативный маршрут 2 включает стадию взаимодействия со второй молекулой PCl_3 с образованием дифосфорного соединения **30** с последующей стадией рециклизации (схема 3.1.1). Результаты расчета энергетических показателей маршрутов представлены на рисунках 3.1.1–3.1.3.

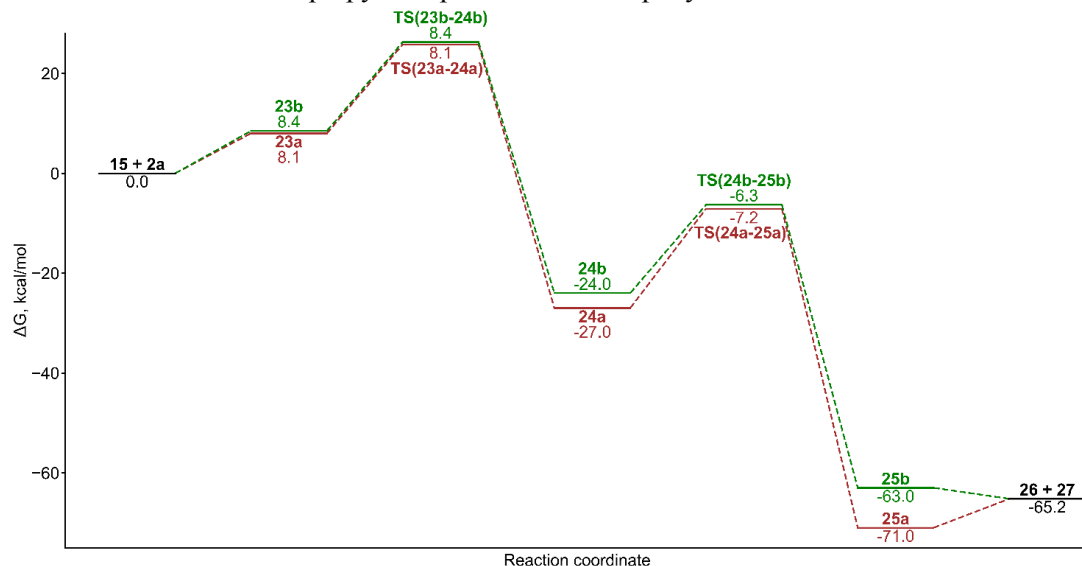


Рисунок 3.1.1. Энергетическая диаграмма реакции между 1,3-диэтилалюмоланом и PCl_3 по маршруту 1.

На рисунке 3.1.1. показано, что маршрут 1 может быть реализован при комнатной температуре. На первой стадии после образования ассоциатов **23a** (и **23b**) при атаке реагента ФОС по связи $\text{Al}-\text{C}^5$ (или $\text{Al}-\text{C}^2$) атом алюминия легко заменяется на атом фосфора по термодинамически выгодной реакции лигандного обмена с незначительным активационным барьером $\Delta G^\ddagger(\mathbf{23-24}) \sim 8.0$ ккал/моль. Первоначально в ассоциате **23b** происходит координация атома хлора на атоме алюминия, сближение атома фосфора к эндоциклическому атому углерода происходит в переходном состоянии **TS(23b-24b)**. В результате образуются новые ациклические комплексы **24a** и **24b** (схема 3.1.1.), способные к внутримолекулярному обмену лигандами между атомами металла и неметалла с одновременным замыканием цикла до 1-хлорфосфоланов **25a** и **25b**. Можно сделать вывод, что маршрут 1, состоящий из двух элементарных стадий, может реализоваться при комнатной температуре (рисунок 3.1.1). Следует отметить, что в данном обмене может участвовать этильная группа на алюминии, тогда возможно формирование и/или 1-этилфосфолана. Такой вариант нами также просчитан. Оказалось, что переход этильной группы требует на ~ 5.0 ккал/моль больше энергии и не приводит в одну элементарную стадию к 1-этилфосфолановому циклу.

Следующим этапом реакции является взаимодействие соединения **24a** (**24b**) и второй молекулы PCl_3 , результаты расчетов которого представлены на рисунке 3.1.2. Оказалось, что замена атома алюминия в молекулах **24a** и **24b** на атом фосфора при реакции с фосфорорганическим хлоридом проходит с относительно большим энергетическим барьером, хотя и более термодинамически выгодна (рисунок 3.1.1), при этом образуется дифосфорный продукт **30**. Из графика видно, что взаимодействие со второй молекулой галогенида фосфора проходит уже со значительно большим энергетическим барьером, тем не менее все же данная реакция может реализоваться при комнатной температуре, причем только для интермедиата **24b**, в то время как подобная реакция для изомера **24a** практически невозможна вследствие высокого барьера порядка 50 ккал/моль (впрочем, такой эффект может также быть связан с неподходящей конформацией).

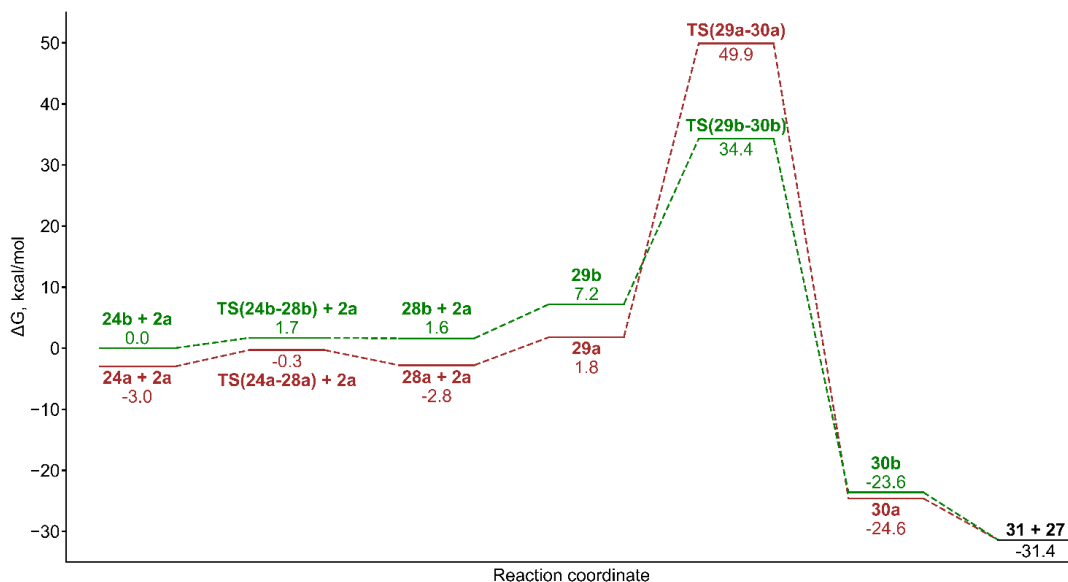


Рисунок 3.1.2. Энергетическая диаграмма реакции между 1,3-диэтилалюмоланом и PCl_3 по маршруту 1.

Далее, моделирование стадии рециклизации до 1-хлорфосфолана показало, что такая трансформация энергетически возможна при комнатной температуре (рисунок 3.1.3).

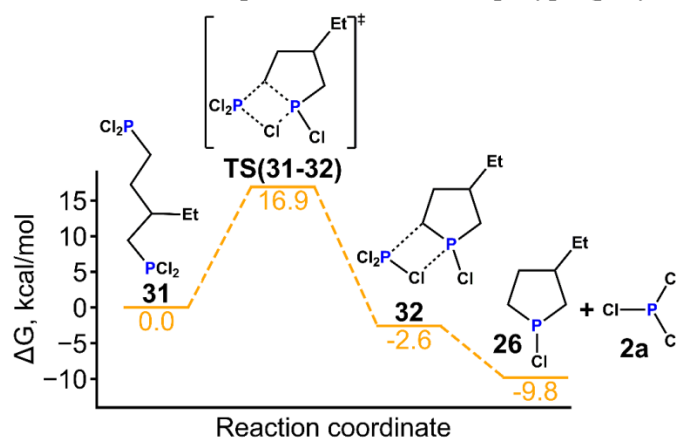


Рисунок 3.1.3. Энергетическая диаграмма стадии рециклизации по маршруту 2.

Таким образом, из теоретических данных можно сделать вывод, что наиболее энергетически выгодным является маршрут 1, включающий разрыв пятичленного металлоцикла по связям $\text{Al}-\text{C}^5$ (или $\text{Al}-\text{C}^2$) с образованием соответствующего ациклического интермедиата, в котором реализуется внутримолекулярный хлор-алкильный лигандный обмен между гетероатомами. Тем не менее, маршрут 2 также может реализоваться. Хотя взаимодействие **24b** со второй молекулой PCl_3 требует больше энергии относительно остальных стадий рассмотренных маршрутов, однако, при нагревании или избытке реагента PCl_3 не исключается образование дифосфор замещенного интермедиата, который в подходящей конформации может легко циклизироваться до целевого продукта.

3.2. Мультиядерная ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{27}Al ЯМР-спектроскопия в изучении реакции между 3-бутил-1-этилалюмоланом и PCl_3

Реакционная смесь 3-бутил-1-этилалюминоллана с PCl_3 (1:3) была проанализирована через 8 ч до гидролиза для контроля образования найденного 1-хлорфосфолана с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{27}Al (рисунок 3.2.1, а, б) и после (рисунок 3.2.1, в). Сигнал исходного АОС в спектре ЯМР ^{27}Al при $\delta = 150$ м.д. (литературные данные) исчезает через 8 часов, что свидетельствует о полном прохождении реакции. Были сняты спектры ядер фосфора, в которых отмечено наличие рядов Р-хлор- и Р-этилзамещенных дифосфорных соединений (рисунок 3.2.1). Сигналы при 111 м.д. и 88 м.д. отнесены

к бутиловым аналогам **24a** и **24b**, которые могут быть ассоциированы с избытком АОС и были идентифицированы ранее (см. раздел 1.1).

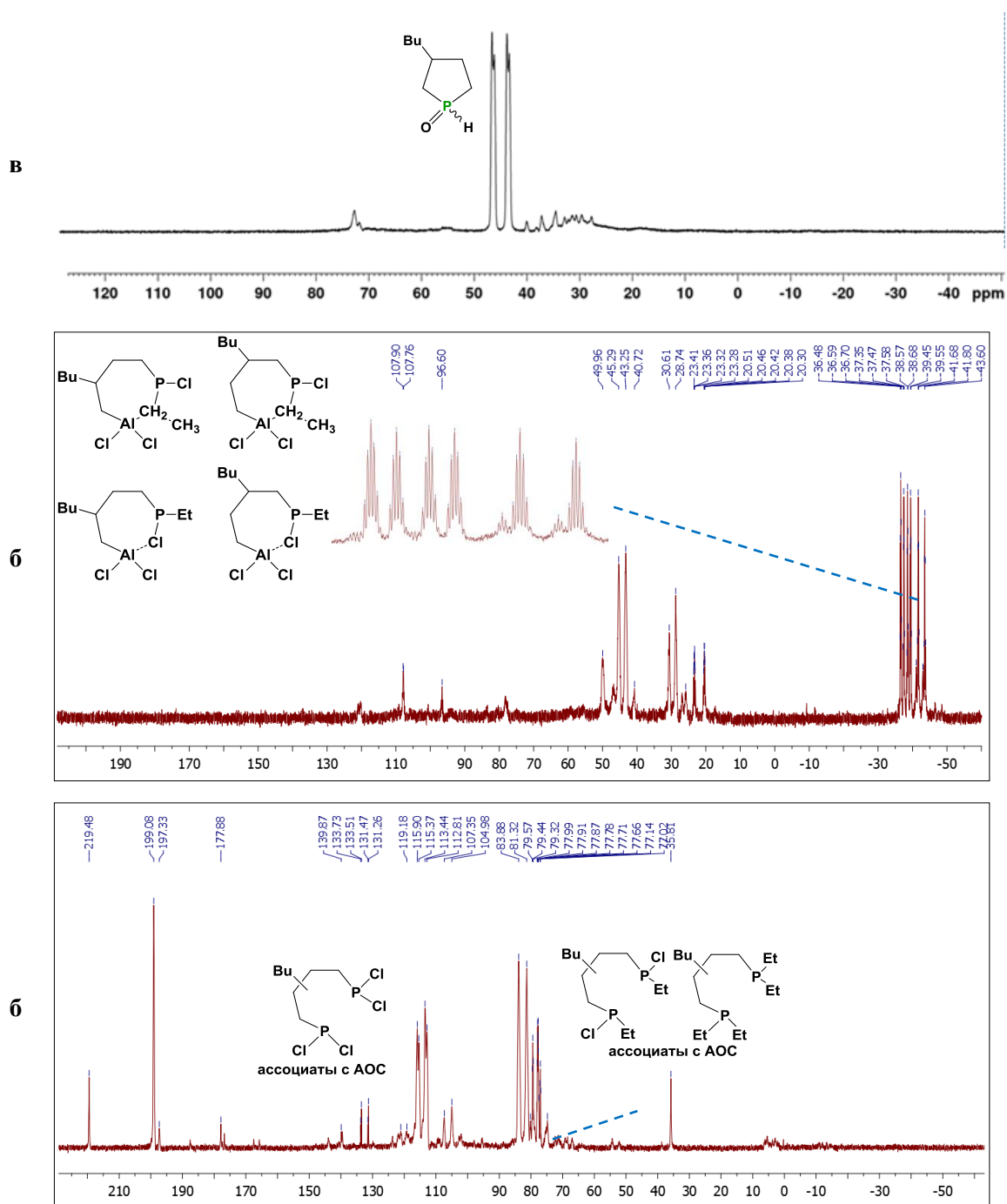


Рисунок 3.2.1. Спектры ЯМР ^{31}P реакционной смеси через 8 часов с 1 эквивалентом PCl_3 (а), с 3 эквивалентами PCl_3 (б), после гидролиза (в) (CDCl_3 , 25°C).

После гидролиза реакционной массы ожидаемо образуется 1*H*-фосфоланоксид практически в чистом виде (рисунок 3.2.2). Однако предшественниками его образования вместо 1-хлорфосфоланов являются 2 вида комплексов, которые мы отнесли к хлор- (более слабopольные сигналы) и этилзамещенным дифосфорным соединениям. Следовательно, в условиях реакции, при комнатной температуре и соотношении $[\text{АОС}] : [\text{PCl}_3] = 1 : 3$ реализуется маршрут 2. При соотношении $[\text{АОС}] : [\text{PCl}_3] = 1 : 1$ (рисунок 3.2.1, б) наблюдаются другие комплексы, гидролиз которых дает 1-

этилфосфаноксид. Сигналы с меньшей интенсивностью относятся к комплексам с триэтилалюминием, что было подтверждено экспериментом с участием AlEt_3 .

При мониторинге стадии гидролиза изучаемой реакции с алюмоланом мы попытались идентифицировать интермедиаты в процессе дробного добавления воды. Спектры показывают (рисунок 2.2.2.8), что образуются гидрокси производные при 50-60 м.д., однако, из-за уширения сигналов структурная идентификация затруднена. Однозначно можно сделать вывод, что целевой фосфан оксид образуется только на стадии гидролиза, его предшественником является ациклический интермедиат.

4. Исследование реакции 3-бутил-1-этилалюмолана с PCl_3

Согласно предложенной ранее методике получен (3aR,4R,7S,7aS)-октагидро-4,7-метанофосфиндол-1-оксид **2g** в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров в соотношении 2:1 с общим выходом 87% (схема 2.4.4).

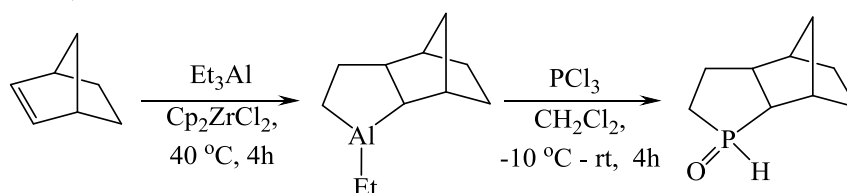


Схема 4.1. Синтез (3aR,4R,7S,7aS)-октагидро-4,7-метанофосфиндол-1-оксида.

Предварительные теоретические расчеты механизма свидетельствуют о возможности прохождения реакции при комнатной температуре. Полученные циклические 1*H*-фосфиноксиды представляют практический интерес в качестве ключевых мономеров для синтеза новых катализаторов для гомогенного катализа.

5. Исследование структуры и конформации 3-замещенных 1*H*-фосфаноксидов с помощью мультаядерной ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР спектроскопии и квантовохимических методов

5.1. Теоретический конформационный анализ 3-замещенных 1-гидроксифосфанов, 1*H*-фосфаноксидов и нонборнан аннелированного фосфаноксида.

Для ряда 1*H*-фосфаноксидов проведен конформационный анализ (схема 5.1.1).

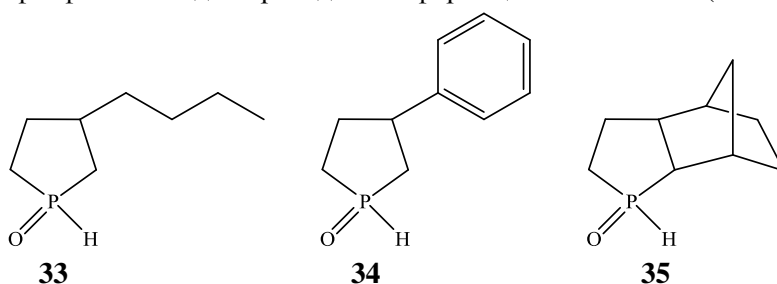


Схема 5.1.1. Объекты исследования.

С целью выяснения конформационных предпочтений в 3-замещённых фосфорсодержащих пятичленных циклах с помощью квантовохимических методов на DFT уровне была изучена поверхность потенциальной энергии молекулы 1,3-диэтилфосфаноксида (модельное соединение **33'** для квантовохимического исследования алкилзамещенного фосфолана). Вследствие наличия двух асимметрических центров при атоме P^1 и C^3 существуют диастереомеры, поэтому с учетом возможных конформационных состояний мы оптимизировали различные изомерные формы согласно схеме 5.1.2. Результаты расчётов относительных термодинамических величин конформеров с указанием барьеров инверсии кольца представлены в таблице 2.5.1.

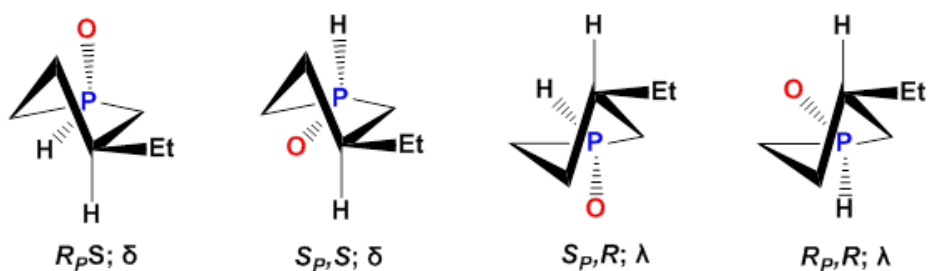


Схема 5.1.2. Диастереоизомеры 3-замещенных 1H фосфолан оксида **33**.

На примере наиболее выгодного по энергии диастереомера (таблица 5.1.1) был проведен теоретический конформационный анализ.

Таблица 5.1.1. Относительные энергетические параметры диастереомеров с учетом конформаций.

| Конформер | ΔH^{298} , ккал/моль | ΔG^{298} , ккал/моль | ΔS^{298} , кал/моль·К |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| RR_δ | 1.84 | 1.90 | 0.00 |
| RR_λ | 0.00 | 0.00 | 0.19 |
| RS_δ | 0.13 | 0.17 | 0.05 |
| RS_λ | 1.41 | 1.43 | 0.11 |

Так, минимумам энергии 3-замещенных фосфоланоксидов **33** и **34** соответствуют *твист* конформации, причем *твист* форма с псевдоэкваториальным расположением заместителя (λ) ниже по энергии на 1.9 ккал/моль по сравнению с (σ) формой (рисунок 5.1.1). Интерконверсия между двумя конформерами идёт через переходное состояние, энергия которого выше на 4.2 ккал/моль (3.6 ккал/моль в случае соединения **34**).

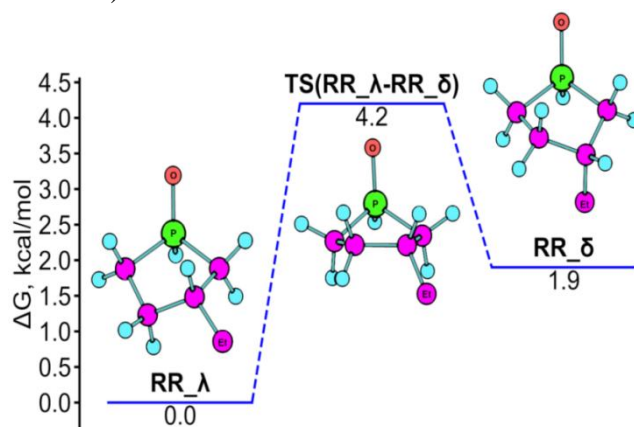


Рисунок 5.1.1. Энергетическая диаграмма инверсии пятичленного цикла 1.

Как видно из рисунка 5.1.1, пятичленный металлацикл переходного состояния не является планарным, конформация представляет собой структуру, в которой один из атомов выходит из плоскости остальных четырёх атомов цикла. Таким образом, можно предположить смещение конформационного равновесия в растворах 1H-фосфоланоксидов в сторону *твист* формы с экваториальным 3-алкильным заместителем.

Конформационный анализ для таутомерной формы соединения **33'**, т.е. для 1-гидрокси-2-этилфосфолана **33'-ОН** также показал наличие двух минимумов на ППЭ молекул обоих диастереомеров (таблица 5.1.2, рисунок 5.1.2).

Таблица 5.1.2. Относительные энергетические параметры диастереомеров с учетом конформаций 1-гидрокси-2-этилфосфоноксида.

| Конформер | ΔH^{298} , ккал/моль | ΔG^{298} , ккал/моль | ΔS^{298} , кал/моль·К |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| RR_δ | 1.54 | 1.59 | 0.93 |
| RR_λ | 0.00 | 0.00 | 1.13 |
| RS_δ | 0.14 | 0.27 | 0.71 |
| RS_λ | 1.66 | 2.00 | 0.00 |

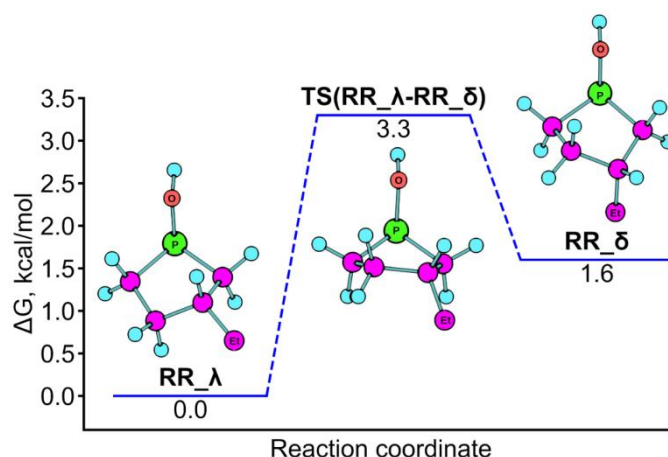


Рисунок 5.1.2. Энергетическая диаграмма инверсии пятичленного цикла 1-гидрокси-2-этилфосфоноксида.

Для цикла фосфоноксида, экзо аннелированного с нонборненом, на поверхности потенциальной энергии молекулы найдены следующие конформации (рисунок 5.1.3), различающиеся по энергии на 1.2 ккал/моль. Как следует из рисунка вследствие жесткости аннелированного бициклического фрагмента реализуется конформер C_s симметрии, и наиболее энергетически выгодным является изомер в конформации K1. Конформационная динамика в данном случае связана с изменением положения фрагмента CH_2 -группы пятичленного цикла относительно плоскости остальных $-P-CH_2-CH-CH_2-$ атомов цикла.

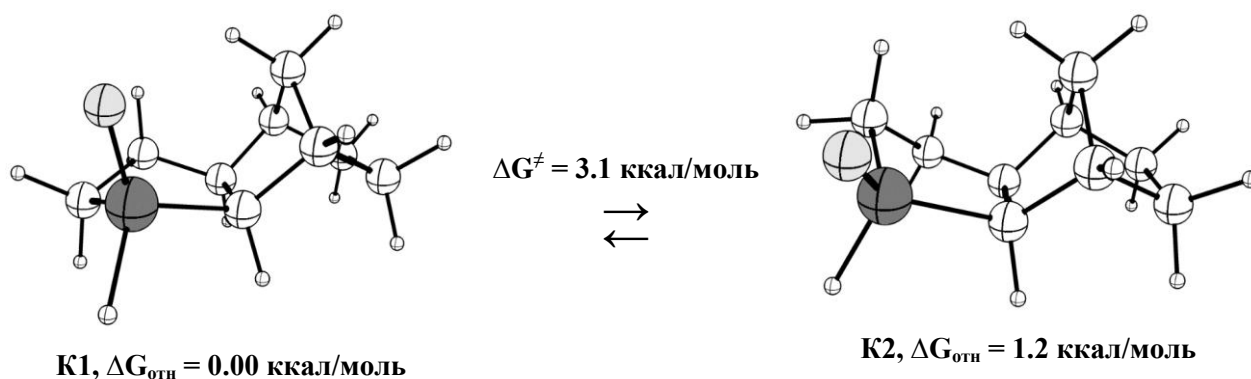


Рисунок 5.1.3. Инверсии пятичленного цикла соединения 35.

Таким образом, по данным теоретического конформационного анализа исследованного ряда фосфоноксидов можно сделать вывод об энергетическом преобладании *твист* конформации с экваториальным расположением заместителя в третьем положении. Информация о конформации очень важна при установлении структуры с помощью мультаядерной 1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР

спектроскопии, поскольку спектральные параметры 3-замещенного фосфоланоксида зависят как от конфигурации ассиметрических центров, так и конформационного состояния пятичленного цикла.

5.2. Мультиядерная ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР спектроскопия в исследовании структуры соединений **33-35**

ЯМР спектральные данные циклических ФОС **33-35** ранее не были описаны, поэтому, наряду с одномерными спектрами были выполнены двумерные гомо- и гетероядерные корреляционные эксперименты (COSY ^1H - ^1H , HSQC, HMBC). Так, HSQC спектр соединения **33**, типичный для 3-алкилфосфан оксидов, представлен на рисунке 5.2.1.

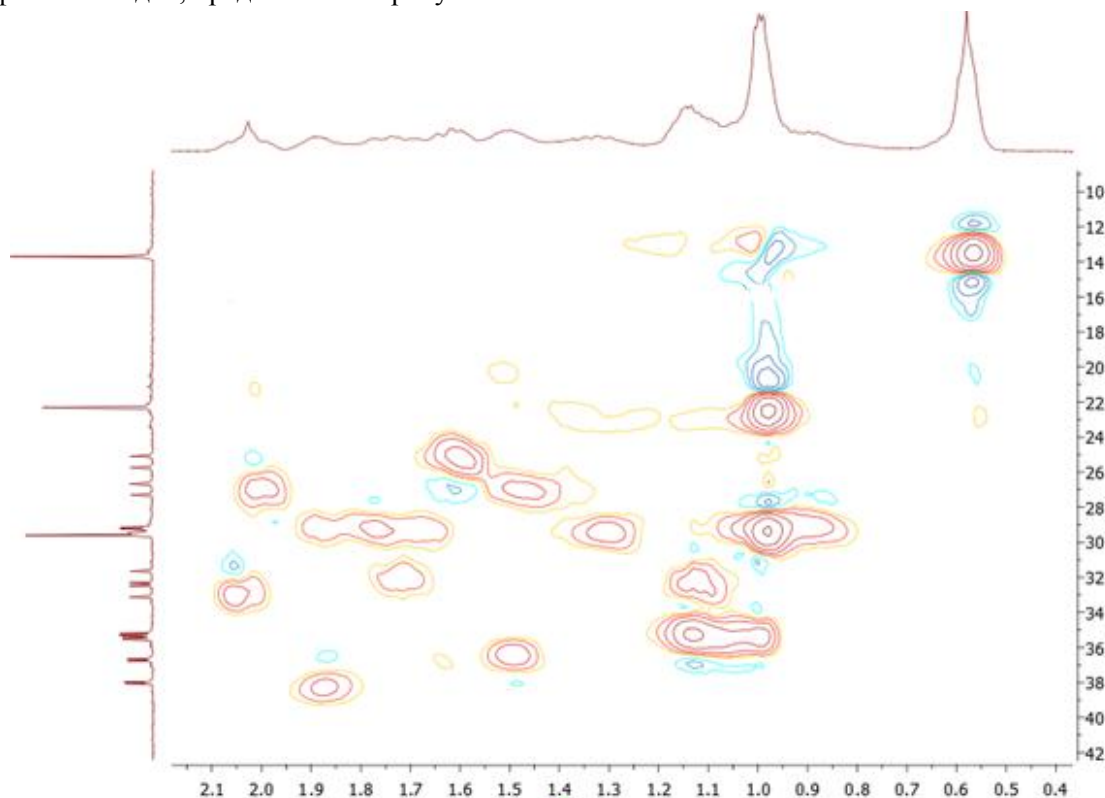


Рисунок 5.2.1. Спектр HSQC 3-бутил-1H-фосфан оксида **33** в CDCl_3 .

Ожидаемо, метиленовые протоны цикла при C^2 ($\delta = 33.34$ м.д.) и C^5 ($\delta = 23.24$ м.д.) являются значительно диастереотопными вследствие наличия ассиметрического центра в третьем положении и цикличности структуры. Наибольшее различие $\Delta\delta = 1.1$ м.д. диастереотопных протонов отмечено для метиленовых атомов во втором положении. Как следует из рисунка, в ^{13}C ЯМР спектре проявляются фосфор-углеродные константы первого, второго и третьего порядка, при этом максимальное значение КССВ зафиксировано для α -углеродных атомов циклического фрагмента каждого изомера ($^1J_{\text{P-C}} = 64-67$ Гц для C^2 и $63-65$ Гц для C^5), что близко к литературным данным. В ^{31}P ЯМР спектрах ожидаемо наблюдаются дублетные сигналы стереомеров при $\delta = 46$ и 49 м.д. с $^1J_{\text{P-H}} \sim 462-466$ Гц. Для корректного определения химических сдвигов атома фосфора, съёмка выполнялась в режиме подавления по протонам. В ^{13}C ЯМР спектрах соединений **33-35** проявляются фосфор-углеродные константы, величина которых зависит от природы заместителя и положения заместителя в цикле. В растворе вторичные фосфиноксиды существуют в таутомерном равновесии между пятивалентной (фосфиноксидная форма) и трехвалентной (фосфановая форма) структурами, а при комнатной температуре оксидная форма является более стабильной. Между тем, изучение растворов 3-замещённых-1H-фосфоланоксидов методами ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектроскопии показало, что фосфановая форма отсутствует. Следовательно, в растворе таутомерное равновесие полностью смещено в сторону фосфиноксидной формы.

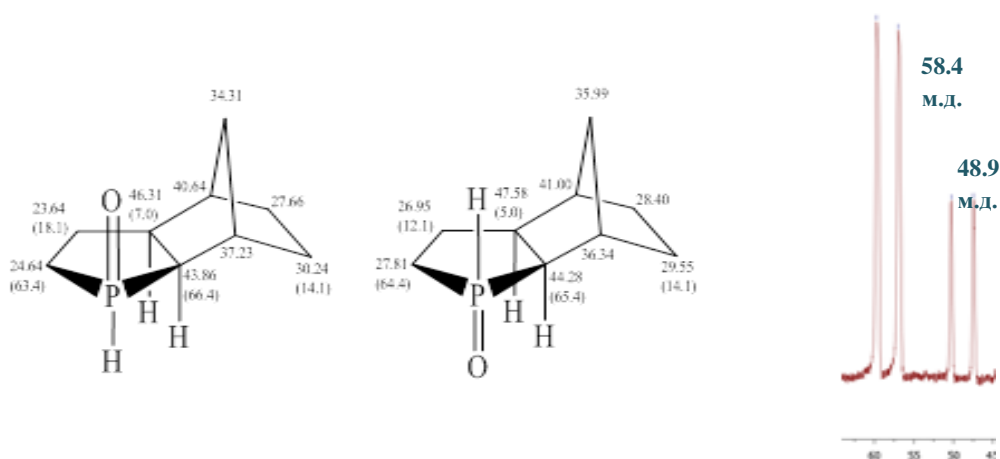


Рисунок 5.2.2. Отнесения сигналов соединения **35**.

Сtereoхимия трициклического соединения **35** была определена по данным NOESY и расчетам химического сдвига атома фосфора (рисунок 5.2.2).

6. Таутомерия 1*H*-фосфолан оксидов

Для 1*H*-фосфоланоксидов можно предположить следующие схемы двух маршрутов таутомерии на примере соединения **33'**, для которого был проведен расчет энергетических параметров элементарных стадий (схема 6.1, таблица 6.1).

Таблица 6.1. Энергетические параметры диастереомеров возможных реакций в процессе таутомерии.

| Реакция | ΔH^0 , ккал/моль | ΔG^0 , ккал/моль | ΔS^0 , ккал/моль·К | ΔH^\ddagger , ккал/моль | ΔG^\ddagger , ккал/моль | ΔS^\ddagger , ккал/моль·К |
|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 33 → 36 | 2.0 | 1.6 | 1.4 | 49.4 | 49.4 | 0.1 |
| 33 + 33 → 37 | -5.3 | 4.5 | -32.8 | | | |
| 37 → 38 | 0.7 | 0.5 | 0.6 | 15.7 | 17.3 | -5.5 |

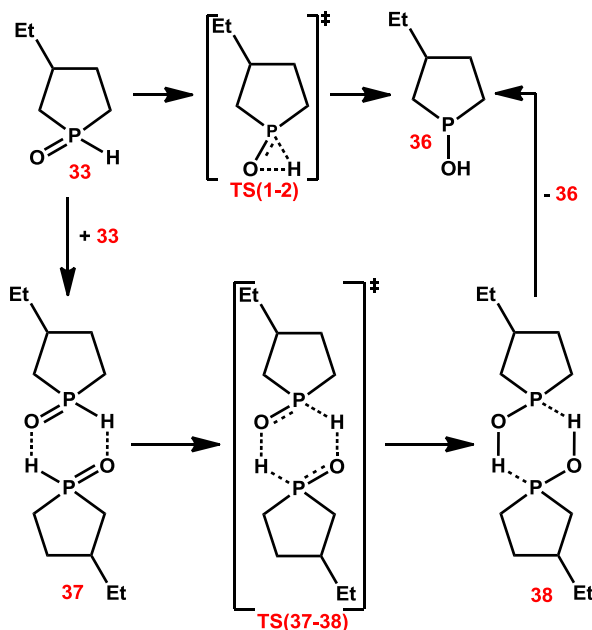


Схема 6.1. Возможные маршруты таутомерии соединения **33'**.

Комплексный анализ полученных данных позволил сделать вывод о межмолекулярном механизме таутомерного равновесия с участием двух молекул фосфоланоксида.

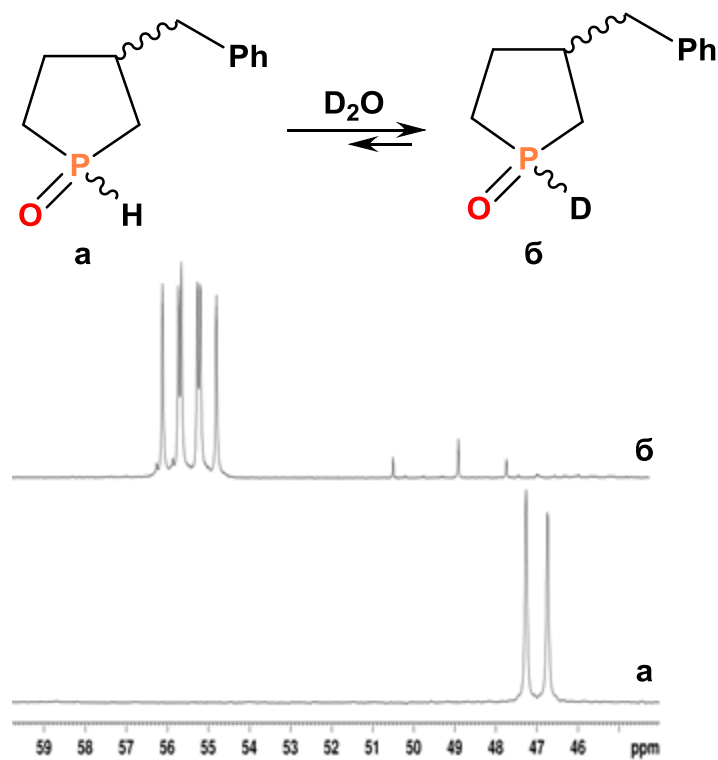


Рисунок 6.1. Спектры ЯМР ³¹P соединения **33** в растворителе – H₂O (а), D₂O (б).

При добавлении дейтерированной воды происходит быстрый обмен с растворителем, при этом визуально происходит помутнение раствора вследствие ограниченной растворимости дейтерированного продукта (рисунок 6.1).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Предложен теоретически и экспериментально обоснованный механизм замены атома алюминия на атом фосфора в 3-замещенных 1-этилалюмоланах на примере взаимодействия 3-бутил-1-этилалюмолана с PhPCl_2 .

а) Установлено, что наиболее энергетически выгодный маршрут включает атаку молекулы фосфорорганического соединения с замещенной стороны алюминацикла с раскрытием пятичленного кольца и образованием ациклического интермедиата, в котором внутримолекулярный лигандный обмен между атомами металла и фосфора приводит к целевым 1-фенил-3-алкил-фосфолам.

б) С помощью мультядерной ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии подтверждено, что 3-алкилзамещенный 1-алкил(фенил)фосфолан формируется до стадии гидролиза, и в реакционной смеси находится в комплексе с EtAlCl_2 .

2. Установлено, что при взаимодействии 3-замещенных 1-этилалюмоланов в эквимольном соотношении реализуется маршрут с участием одной молекулы PCl_3 с образованием ациклического Al,P-комплекса, гидролиз которого приводит 3-алкил-1-этилфосфолам, в то время как в избытке PCl_3 происходит формирование дифосфорного интермедиата, который при взаимодействии с водой дает 3-алкил-1H-фосфоланоксиды.

3. Показано, что взаимодействие алкилалюмоланов с PCl_3 и PBr_3 характеризуются возрастанием энергетических барьеров последовательных реакций хлор-алкильного обмена между атомами алюминия и фосфора. Синтезированные комплексы идентифицированы с помощью ^1H , ^{13}C и ^{31}P ЯМР спектроскопии.

4. Определена преимущественная конформация фосфоланового цикла с псевдоэкваториальным положением алкильного заместителя в третьем положении для 3-алкил-1H-фосфоланоксидов, 3-алкил-1-фенилфосфоланов и 3-алкил-1-фенилфосфолановоксидов.

5. Проведена стереохимическая идентификация *син*-, *анти*-изомеров нонборнан аннелированного 1H-фосфоланоксида.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Тюмкина Т. В., **Нурисламова Р. Р.**, Махаматханова А. Л., Халилов Л. М., Джемилев У. М. Механизм образования 3-замещенных фосфоланов в реакции алюмоланов с PhPCl_2 // Изв. АН. Сер. хим., 2022, 6, 1143-1150 .
2. Makhamatkhanova A.L., **Nurislamova, R.R.**, D'yakonov, V.A., Dzhemilev, U.M. 3R-Substituted and Norbornane-Annulated 1H-Phospholanoxides: Synthesis and Structure // Chem. Proc. 2021. 3-7. DOI: 10.3390/ecsoc-25-11708
3. T.V. Tyumkina, S.M. Idrisova, **R.R. Nurislamova** and L.I. Tulyabaeva Structure, conformation and self-association of the alumolanes and borolanes spiro fused with terpenes // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2024, Vol. 88, No. 7, pp. 1107–1114.
4. Исламов Д.Н., **Нурисламова Р.Р.**, Тюмкина, Т.В., Махаматханова, А.Л. Теоретическая оценка фунгицидной активности 3-алкил-1-фенилфосфолан халькогенидов // Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. – 2023. – Т. 1. – С. 136-142.
5. Тюмкина Т.В., **Нурисламова Р.Р.**, Махаматханова А.Л., Халилов Л.М. Дизайн пятичленных циклических фосфорорганических лигандов: механизм образования 3-замещенных фосфоланов в реакции алюмоланов с галогенидами фосфора // Всероссийский конгресс по химии гетероциклических соединений, г. Сочи, 12-16 октября, 2021, р 301
6. **Нурисламова Р.Р.**, Исламов Д.Н., Махаматханова А.Л., Тюмкина Т.В. Квантовохимическое исследование реакции 1-этил-4,5-диалкил-2,3-дигидроалюмола с PCl_3 // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 19-20 мая 2022 г.), с. 240-241.

7. **Нурисламова Р.Р.**, Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В. Квантовохимическое исследование взаимодействия триэтилалюминия с хлоридом и фенилхлоридом фосфора (III), Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В.В.Лукова; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2022. с 578-580.
8. **Нурисламова Р.Р.**, Булькина Е.Ю., Исламов Д.Н., Тюмкина Т.В. Исследование реакции триэтилалюминия с бромидом фосфора (III) // XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 16–18 апреля 2024 г., р 477
9. **Нурисламова Р.Р.**, Исламов Д.Н., Махаматханова А.Л., Тюмкина Т.В. Квантовохимическое исследование конформации 3-замещенных фосфоланов и их комплексов с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ // Сборник материалов XIV международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2021». Том 2. (г. Уфа, 15-19 марта 2021 г.) // Издательство УГНТУ – 2021, с. 354-355.
10. **Нурисламова Р.Р.**, Махаматханова А.Л. Синтез и структура новых 1H-фосфоланоксидов // Сборник тезисов докладов VI Всероссийской (заочной) молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (г. Уфа, 20-21 мая 2021 г.), с. 106-107.
11. Т. В. Тюмкина, **Р. Р. Нурисламова**, А. Л. Махаматханова Теоретическое и экспериментальное исследование механизма реакции замены атома алюминия на атом фосфора в пятичленных металлациклах // III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова, г. Казань, 12-15.09.2022, С 81
12. T.V. Tyumkina, S.M. Idrisova, **R.R. Nurislamova**, L.I. Tullyabaeva Multinuclear ^1H , ^{13}C , ^{27}Al and ^{31}P NMR spectroscopy in the study of the structure of the 3-spiro-substituted polycyclic borolanes, alumolanes and phospholanes // Abstracts of the international conferences “Modern development of magnetic resonance”, Kazan, September 25–30, 2023, P 176.