

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Кучкаева Айрата Маратовича

«Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа А.М. Кучкаева посвящена изучению процесса активации и последующей функционализации белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами. Промышленные методы синтеза фосфорорганических соединений основаны на использовании токсичных и коррозионно-активных веществ. В этой связи актуальность работы А.М. Кучкаева по разработке новых, экологичных путей получения фосфорорганических соединений из белого фосфора не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах, включает 31 рисунок, 60 схем, 6 таблиц, список литературы (139 источников) и приложение.

В обзоре литературы подробно обсуждается координация и функционализация белого фосфора комплексами металлов 8-10 групп, а также методы выделения целевых продуктов (галогенирование, лигандный обмен, окисление и электрохимическое деметаллирование). На основании анализа литературных данных отмечено, что в то время как координация и активация  $P_4$  хорошо изучены, процессы функционализации гораздо менее исследованы, а примеры успешного выделения фосфорорганических продуктов единичны.

Научная новизна диссертации заключается в использовании дифосфиновых лигандов PNP типа вместо схожих лигандов PCP типа, а также в использовании препаративного электролиза для выделения продуктов функционализации белого фосфора. В качестве объектов исследования в работе были выбраны комплексные соединения кобальта с серией дифосфиновых лигандов PNP типа на основе N,N-

бис(дифенилфосфино)амин ( $dppa$ ), различающихся заместителем на атоме азота (водород, метил-, фенил-, 2-метоксибензил).

Во второй главе представлено обсуждение полученных результатов. Синтезированы и охарактеризованы PNP лиганды и комплексные соединения кобальта с PNP лигандами и белым фосфором. С использованием квантово-химических методов в рамках теории функционала плотности установлена электронная структура полученных соединений.

В экспериментальной части диссертации (третья глава) описаны методы синтеза и характеристики соединений, методы определения их структурных характеристик и использованные в работе современные физико-химические методы исследования (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный анализ, ЭПР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты, циклическая вольтамперометрия).

Таким образом, в работе впервые синтезирован и охарактеризован как ряд лигандов PNP типа, так и их комплексов с кобальтом и белым фосфором; методом РСА монокристаллов определены структурные характеристики соединений, а методами квантовой химии установлено их электронное строение. Экспериментально показано, что замена заместителя на атоме азота PNP лиганда приводит к кардинальному изменению реакционной способности. Только в случае наличия лабильной связи N-H в лиганде происходит трансформация тетраэдрического  $P_4$  в зигзагообразную цепь P-P-P-P. С другой стороны, показано, что замена атома водорода на метильную, фенильную или метоксибензильную группу приводит к выделению комплексов кобальта с  $\eta^1$  координированным  $P_4$ . Один из комплексов был впервые структурно охарактеризован методом РСА монокристаллов. На основании квантово-химических расчетов предложен механизм трансформации белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта.

Полученные результаты представляются достоверными, а сделанные по результатам работы заключения являются обоснованными. Ввиду потенциально высокой практической значимости металлокомплексной функционализации белого фосфора следует отметить высокую перспективность дальнейших исследований в данном направлении.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах из списка ВАК и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По тексту диссертации можно задать следующие вопросы:

1. Что происходит при препаративном электролизе смеси комплекса **4** и иодметана (стр. 101)? В экспериментальной части информация об этом эксперименте отсутствует.
2. Из рисунка 15 и подписи к нему не ясно, соответствуют ли данные на рисунке заявленному в подписи соединению **6** (с фенильным заместителем, для которого изображен лишь один атом углерода фенильного кольца) или это результаты для соединения **5** (с метильным заместителем, показанным на рисунке).
3. Была ли изучена электронная структура соединения, полученного при препаративном электролизе **1** (схема 60, стр. 100)? Можно ли трактовать катионную форму полученного соединения (рис. 30, стр. 100) как дважды протонированный комплекс карбона (углерода (0)) с двумя молекулами метилдифенилфосфина?

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Экспериментально определенные методом РСА монокристаллов длины связей и валентных углов в изученных соединениях приводятся в тексте диссертации и в подписях к рисункам без указания погрешности их определения.
2. В диссертации не приведены таблицы с данными РСА анализа исследованных соединений. По мнению оппонента, такие таблицы были бы уместны в приложении.
3. Выбранный для квантово-химического расчета механизма реакции базисный набор LANL2DZ (стр. 83, стр. 105) не содержит поляризирующих и диффузных функций, которые необходимы для корректного описания термодинамических характеристик.
4. В работе присутствуют опечатки (например, на стр. 72 во втором абзаце должна быть ссылка на рис. 6, а не на рис. 5) и неточные выражения (например, на стр.

92 в подписи к рисунку 25 используется неудачный термин «кристаллографическая геометрия комплекса»).

Указанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают высокого уровня диссертационной работы А.М. Кучкаева. В целом, диссертация Айрата Маратовича Кучкаева является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области активации и функционализации белого фосфора комплексными соединениями кобальта.

По объёму проведенных исследований и их научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа безусловно удовлетворяет требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Айрат Маратович Кучкаев безусловно заслуживает присуждения ему искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),  
профессор с возложением исполнения обязанностей  
заведующего кафедрой общей и неорганической  
химии федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский Государственный Университет»

Тимошкин Алексей Юрьевич

03 апреля 2024 г.

199034 г. Санкт-Петербург,

Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: [a.y.timoshkin@spbu.ru](mailto:a.y.timoshkin@spbu.ru)