

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Кучкаева Айрата Маратовича «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ), а также в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

Кучкаев Айрат Маратович в 2018 году окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности/направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 г. Кучкаев А.М. окончил очную аспирантуру Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ Минобрнауки РФ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки.

С 2018 г. по н.в. Кучкаев А.М. работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. С 2022 г. по н.в. работает в должности младшего научного сотрудника в Секторе новых гомогенных катализаторов НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич.

Диссертация Кучкаева А.М. обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (протокол № 5 от 26.09.2023). На заседании присутствовало 30 чел., в т.ч. члены диссертационного совета 24.1.225.01 и Ученого совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН: д.х.н., чл.-корр. РАН Карасик А.А.; д.х.н. Балакина М.Ю.; д.х.н., проф. Захарова Л.Я.; д.х.н. Латыпов Ш.К.; д.х.н., доцент Мусина Э.И.; д.х.н. Губайдуллин А.Т.; д.х.н., доцент, проф. РАН Яхваров Д.Г.; к.х.н. Торопчина А.В.

В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:

1. **д.х.н. Мусина Э.И.**: Проводились ли квантово-химические расчеты вами самостоятельно? По структуре доклада работа больше подходит под элементоорганическую или неорганическую химию, а к физической химии ее отнести, как мне кажется, сложно. По ходу доклада вы часто говорили о структуре PNP или PCP лиганда и их влиянии на процесс активации белого фосфора.

2. **д.х.н. Мусина Э.И.**: Вы заменили углерод на N-H или N-R в составе дифосфинового лиганда, как вы можете объяснить влияние атома азота в лиганде на реакционную способность и почему так сильно влияет на комплексообразование наличие радикала при азоте?

3. д.х.н. Мусина Э.И.: Когда вы обсуждаете структурные особенности комплекса 6, вы сравниваете его с иридиевым комплексом. Были ли известны комплексы с таким типом координации белого фосфора к атому кобальта?

4. к.х.н. Загидуллин А.А.: Были ли попытки проводить реакции образования комплексов 5, 6, 7 при нагревании? Можно ли таким образом довести реакции до полного раскрытия белого фосфора?

5. д.х.н. Карасик А.А.: При электрохимическом метилировании образуется продукт метилирования исходного дифосфинового лиганда, а цель была активировать молекулу белого фосфора. Что происходит с остальными фрагментами лиганда?

6. д.х.н. Карасик А.А.: Не пытались ли вы заместить лиганд в комплексах 1 или 4 каким-нибудь другим, например бипиридиллом?

7. д.х.н. Захарова Л.Я.: У вас зачастую используются термины *активация* и *трансформация* белого фосфора. Объясните, пожалуйста, что тот и другой значат.

8. к.х.н. Загидуллин А.А.: Пытались ли вы проводить функционализацию комплекса 4 с использованием алкил-галогенидов или алкил-дигалогенидов? Пытались ли вы проводить реакцию с дифенилхлорфосфином с использованием комплекса 1?

9. д.х.н. Карасик А.А.: Каковы выходы продуктов реакции? При обсуждении механизма реакций, с какой уверенностью можно судить, что это основной путь реакции? Какую информацию дает ЯМР мониторинг реакций образования комплексов 5, 6, 7?

10. д.х.н. Карасик А.А.: Возможно ли, что реакция образования комплекса 4 связана с лабильностью N-H связи в лиганде.

11. д.х.н. Мусина Э.И.: Как компенсируются заряды в комплексе 9?

12. к.х.н. Загидуллин А.А.: Как-то можно экспериментально доказать степень окисления кобальта (III) в комплексе 9? Возможно, с применением электрохимии?

13. д.х.н. Губайдуллин А.Т. Как различаются длины связей Co-P в комплексе 9?

14. д.х.н. Захарова Л.Я.: Вы заявляете, что по паспорту специальности работа подходит под пункт связи строения с реакционной способностью. Можете как-то более подробно сформулировать, в чем эта взаимосвязь заключается?

15. д.х.н. Карасик А.А.: Пытались ли вы проводить реакцию, используя каталитические количества кобальта и большой избыток белого фосфора?

На все поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил к.х.н. Загидуллин А.А. Рецензия положительная.

Научная работа Кучкаева А.М. посвящена активации и дальнейшей функционализации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с лигандами PNP типа. Поиск экологичных путей переработки белого фосфора в практически полезные продукты является одной из важнейших задач современной фосфорной химии. Преследуя эту цель, долгое время изучалась реакционная способность молекулы белого фосфора по отношению к комплексам переходных металлов, в надежде найти эффективный метод каталитической конверсии P_4 в фосфорорганические соединения. Основной стратегией в этом направлении является инициирование реакции P_4 с комплексами переходных металлов с образованием комплексов типа $[M]-P_n$ (активация P_4), которые в дальнейшем подвергаются последующей функционализации с выделением фосфорсодержащего продукта. Несмотря на значительный прогресс в области координационной химии белого фосфора, на данный момент нет ни единого примера эффективной реализации каталитического превращения комплексов $[M]-P_n$ в полезные фосфорорганические соединения. В связи с этим, поиск новых комплексов переходных металлов, способных к активации и дальнейшей функционализации P_4 , а также исследование механизма таких превращений и строения образующихся продуктов реакций является актуальной практической задачей.

В этом ряду находится и работа Айрата Маратовича, целью которой является разработка методов металлокомплексной активации и функционализации молекулы белого фосфора и полифосфорных лигандов в координационной сфере кобальта. Для этого автором впервые проведено исследование реакционной способности комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к белому фосфору, получены и охарактеризованы новые продукты активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами. Проведены

исследования строения полученных продуктов активации белого фосфора с применением экспериментальных и теоретических методов анализа. Показано, что металлоцентр комплекса претерпевает окисление Co(I)–Co(III) в ходе реакции с P₄, а тетраэдр белого фосфора раскрывается в анионный фрагмент P₄⁴⁻ с зигзагообразной конфигурацией. Автором предложен механизм трансформации молекулы белого фосфора P₄ в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта, включающий в себя образование комплекса с η¹-координированной интактной молекулой белого фосфора, дальнейшую изомеризацию и функционализацию тетрафосфорного лиганда путем образования новых связей P–P с участием атомов фосфора вспомогательных дифосфиновых лигандов. Разработан новый подход к функционализации полифосфорных лигандов, получаемых при металлокомплексной активации P₄. Экспериментально найдено, что взаимодействие комплекса [Co(Ph₂PNHP(Ph₂)PPPPP(Ph₂)NHPPh₂)]BF₄ (**4**) с дифенилхлорфосфином в основной среде приводит к образованию нового комплекса [Co(Ph₂PNP(Ph₂)PPP(Ph₂)PPP(Ph₂)NPPPh₂)] (**9**) с высоким выходом. Реакция сопровождается депротонированием связей N–H и функционализацией тетрафосфорного фрагмента лиганда путем внедрения группы PPh₂ по центральной связи P–P.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в определении механистических аспектов активации и трансформации молекулы P₄ в координационной сфере кобальта, что позволяет предсказывать возможные пути протекания реакций с другими комплексами переходных металлов. Предложенная простая и воспроизводимая методика получения координационных соединений при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта, стабилизированного дифосфиновыми лигандами, позволяет рассматривать их как перспективных кандидатов для практического применения не только в каталитических процессах превращения белого фосфора в полезные фосфорные продукты, но и для получения полифосфорных каркасных материалов и строительных блоков для координационных полимеров. Таким образом, Кучкаеву А.М. удалось разработать синтетические подходы к получению полифосфорных соединений при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта, что является фундаментальной основой для

дальнейшего направленного исследования реакционной способности R_4 по отношению к другим комплексам IX группы. Автор в рамках диссертационной работы достиг поставленной им цели.

Однако, в работе существует ряд недостатков, на которые хотелось бы акцентировать внимание автора: 1) В работе отсутствуют сведения о реакционной способности комплекса **4** по отношению к алкил- или арилгалогенидам или соответствующим тозилатам, а также простейшим кислотам, что является простым и прямым методом конструирования связи Р-С. Кроме того, было бы интересно узнать о взаимодействии комплекса **4** с алкилдигалогенидами или соответствующими дитозилатами в присутствии триэтиламина, как это было показано на примере функционализации комплекса **4** реакцией с Ph_2PCl . 2) В части «Результаты и выводы» приводится 7 основных выводов, которые можно сократить до пяти (убрав вывод 5, выводы 1 и 2 можно объединить), при этом, не теряя большую значимость полученных научных результатов. 3) В тексте при прочтении были также замечены некоторые стилистические погрешности, неточности на рисунках и схемах. 4) Список литературы оформлен не по ГОСТу.

Все недостатки, отмеченные выше несут рекомендательный характер, и не влияют на общее положительное впечатление о диссертационной работе. Полученные автором работы научные результаты, проделанная аналитическая работа по подбору и описанию литературных данных, а также логика изложения текста полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

Кандидатская диссертация изложена на 136 страницах, включает в себя введение, три главы (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть), содержит 137 наименований источников в списке используемой литературы. Работа содержит 9 таблиц, 61 схем и 27 рисунков. Выдвигаемая на соискание ученой степени кандидата наук диссертация соответствует требованиям паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия по ряду пунктов: п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической

реакции» и п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Полученные результаты полно и подробно отражены в публикациях в реферируемых журналах. Автором опубликовано 6 научных работ, в том числе 2 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России для публикации основных научных диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы.

Основываясь на всем вышеизложенном, следует заключить, что кандидатская диссертация может быть представлена в диссертационный совет для дальнейшей защиты по специальности 1.4.4. Физическая химия.

С поддержкой работы выступила д.х.н. Мусина Э.И.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение.**

Актуальность работы. Основным промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений является белый фосфор (P_4). Синтез фосфорорганических соединений — сложный, многостадийный и крайне неэкологичный процесс, требующий использования высокотоксичных, коррозионноактивных и пожароопасных реагентов, а также сопровождающийся выделением большого количества неорганических отходов. Синтетический цикл получения фосфорорганических соединений, как правило, содержит стадии хлорирования белого фосфора с образованием трихлорида фосфора PCl_3 и дальнейшей функционализации PCl_3 с применением металл- или галогенорганических соединений. Одной из важнейших задач современной фосфорной химии является поиск альтернативных экологичных путей получения фосфорорганических соединений, позволяющих избежать неблагоприятной стадии хлорирования белого фосфора.

Одним из наиболее перспективных путей переработки белого фосфора в полезные продукты является активация и последующая функционализация P_4 в координационной сфере переходных металлов. Взаимодействие белого фосфора с комплексами переходных металлов приводит к образованию комплексов типа $[M]-P_n$, дальнейшая функционализация которых приводит к выделению фосфорорганического продукта. Координационная химия белого фосфора достигла значительного прогресса в последние несколько десятилетий, однако механизмы реакций белого фосфора с комплексами переходных металлов мало изучены. А функционализация продуктов металлокомплексной активации P_4 зачастую оказывается затруднена ввиду химической инертности образующихся комплексов по отношению к различным субстратам. Поэтому поиск таких комплексов переходных металлов, способных к активации и дальнейшей функционализации белого фосфора, а также изучение механизма протекающих реакций и строения образующихся продуктов является актуальной практической задачей.

Новизна полученных результатов.

Проведены исследования реакционной способности комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами PNP типа по отношению к молекуле белого фосфора. Получены новые продукты активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами и охарактеризованы с применением комплекса физико-химических методов анализа, а также квантово-химических расчетов. Исследовано влияние заместителя у атома азота лигандов PNP типа на реакционную способность комплексов кобальта на их основе по отношению к молекуле белого фосфора. Предложен и квантово-химически обоснован механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновыми PNP лигандами. Разработаны подходы электрохимической и химической функционализации полифосфорных соединений, образующихся при активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами.

Теоретическая и практическая значимость. Выявленные в данной работе фундаментально значимые результаты позволяют раскрыть механистические аспекты активации и трансформации молекулы P_4 в координационной сфере кобальта, а также позволяют предсказывать возможные пути протекания реакций с другими комплексами переходных металлов. Предложенная простая и

воспроизводимая методика получения координационных соединений при металлокомплексной активации молекулы белого фосфора в координационной сфере кобальта, стабилизированного дифосфиновыми лигандами, позволяет рассматривать их как перспективных кандидатов для практического применения не только в каталитических процессах превращения белого фосфора в полезные фосфорные продукты, но и для получения полифосфорных каркасных материалов и строительных блоков для координационных полимеров.

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке новых подходов к активации и последующей функционализации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами. Полученные результаты и выявленные закономерности при исследовании механизма трансформации молекулы белого фосфора являются фундаментально значимыми для координационной фосфорной химии и позволяют прогнозировать реакционную способность других комплексов переходных металлов по отношению к молекуле белого фосфора. Предложенный подход к электрохимическому метилированию фосфорсодержащих лигандов может применяться для алкилирования и деметаллирования других фосфорорганических соединений. Полученные результаты по функционализации полифосфорных соединений открывают новые перспективы для использования других основно активируемых субстратов в качестве функционализирующих агентов для образования новых связей фосфор-элемент.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнил всю экспериментальную часть работы, осуществил анализ и обработку данных физико-химических методов исследования. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, обобщены результаты работы и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Также соискатель принимал участие в подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертации.

Степень достоверности результатов. Достоверность исследования и его результатов подтверждается обширным экспериментальным материалом с использованием современных физико-химических методов анализа.

Основные результаты работы достаточно полно изложены в следующих публикациях:

1. **Kuchkaev, A.M.** PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.V. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – V. 61. – № 47. – P. e202210973.

2. **Кучкаев, А.М.** Структурные особенности комплексов $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Ph}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{dppr}^{\text{Ph}})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$, где dppr^{Ph} - N,N-бис(дифенилфосфино)анилин / А.М. Кучкаев, А.М. Кучкаев, А.С. Иванов, А.В. Сухов, А.Б. Добрынин, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Журнал структурной химии.* – 2023. – Т. 64. – № 5. – С. 110096.

3. **Кучкаев, А.М.** Электрохимически индуцированное образование связи фосфор-метил с участием комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ / А.М. Кучкаев, А.М. Кучкаев, А.В. Сухов, А.С. Иванов, Х.Р. Хаяров, А.Б. Добрынин, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Электрохимия*, в печати

4. **Kuchkaev, A.M.** Effect of N-substituent in PNP Ligand on the Cobalt Mediated White Phosphorus Activation / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, E.M. Zueva, A.V. Dobrynin, Kh.R. Khayarov, D.G. Yakhvarov // Книга тезисов. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г. – Ставрополь. – 2022. – С. 181

5. **Kuchkaev, A.M.** Cobalt-Mediated White Phosphorus Activation: PNP Ligands Case / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.V. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов, III Научная конференция с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященная 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12–15 сентября 2022 г. – Казань. – 2022. – С. 51

6. Yakhvarov, D.G. From white to black: important intermediates and new materials based on element phosphorus / D.G. Yakhvarov, **A.M. Kuchkaev**, A.M. Kuchkaev, E.V. Gorbachuk, O.G. Sinyashin // Book of abstracts, The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing». Moscow, 26–30 September 2022. – Москва. – 2022. – С. 63.

7. Яхваров, Д.Г. От белого к черному – новые функциональные материалы на основе элементного фосфора / Д.Г. Яхваров, **А.М. Кучкаев**, А.М. Кучкаев, Е.В. Горбачук, Е.М. Зуева, А.В. Сухов, О.Г. Синяшин // Международная конференция по химии «Байкальские чтения-2023». 4-8 сентября 2023, Иркутск. Книга тезисов. – С. 49.

В диссертации автор ссылается на собственные опубликованные работы. В тексте диссертации отсутствуют материалы без ссылки на автора или источник заимствования.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» (2022 и 2023 гг., г. Казань), на VI Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (NCOCS-2022) (2022, г. Ставрополь), на III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений» (2022, г. Казань), VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва) и Международной конференции по химии «Байкальские чтения-2023» (2023, г. Иркутск).

Соответствие специальности. Диссертационная работа Кучкаева А.М. соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик», п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции» и п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Соответствие п. 14 «Положения о присуждении учёных степеней». Диссертация Кучкаева А.М. удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и может быть представлена в диссертационный совет по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Расширенный научный семинар ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Физическая химия» считает, что по актуальности, научной и практической значимости,

достоверности полученных результатов, объему, целостности и законченности диссертационная работа Кучкаева А.М. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Расширенный научный семинар «Физическая и супрамолекулярная химия, кристаллохимия и спектроскопия» (протокол № 5 от 26.09.2023) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Кучкаева А.М. «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами». Присутствовали: 30 чел. Итоги голосования: «за» – 30, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 8 от 11.10.2023 г.). Из 27 членов списочного состава Ученого совета присутствовало 19 человек. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 19, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Руководитель
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН, профессор

А.А. Карасик

Председатель научного семинара
«Физическая и супрамолекулярная химия,
кристаллохимия и спектроскопия»,
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор химических наук, профессор

Л.Я. Захарова

Ученый секретарь
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,
кандидат химических наук

А.В. Горопчина