

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

г. Казань

«10» ноя 2023 г.

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» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (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».

Кучкаев Айрат Маратович в 2018 году окончил Казанский (Приволжский) федеральный университет по специальности/направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022г. 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.

Кандидатские экзамены сданы: №0.1.1.81.1.21-16/149/22 от 12 октября 2022 г.

С 2018 г. по н.в. Кучкаев А.М. работает в должности младшего научного сотрудника 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». 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.

Диссертационная работа обсуждалась на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ 20 июня 2023 года (протокол № 21). На заседании присутствовали 24 чел., из них 6 докторов наук, 13 кандидатов наук.

По результатам обсуждения диссертационной работы принято следующее **Заключение:**

**Актуальность работы.** Белый фосфор  $P_4$  является промышленным прекурсором широко востребованных фосфорорганических соединений. Синтез фосфорорганических соединений — сложный многостадийный процесс, который, как правило, начинается с экологически неблагоприятной стадии хлорирования белого фосфора с образованием трихлорида фосфора ( $PCl_3$ ), который в дальнейшем подвергается функционализации с применением реактивов Гриньяра, литий- или галогенорганических соединений. Применение высокотоксичных, коррозионоактивных и пирофорных реагентов в синтетическом цикле фосфорорганических соединений ставит перед научным сообществом задачу по поиску экологичных альтернатив получения этих соединений. Одним из наиболее перспективных путей переработки белого фосфора в полезные продукты является металлокомплексная активация и последующая функционализация  $P_4$  в координационной сфере металлов. Контролируемое инициирование реакции белого фосфора с комплексами переходных металлов приводит к образованию комплексов типа  $[M]-P_n$ , дальнейшая функционализация которых приводит к выделению фосфорорганического продукта. Несмотря на значительный прогресс в области

координационной химии белого фосфора, механистические аспекты реакционной способности белого фосфора к активным центрам переходных металлов малоизучены. А функционализация продуктов металлокомплексной активации  $P_4$  зачастую оказывается невозможна ввиду низкой стабильности или химической инертности образующихся комплексов по отношению к различным субстратам. Поэтому поиск комплексов переходных металлов, способных к активации и дальнейшей функционализации  $P_4$ , а также исследование фундаментальных основ реакционной способности  $P_4$  по отношению к комплексам переходных металлов и изучение строения образующихся продуктов реакций является актуальной практической задачей.

**Новизна полученных результатов.** 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. Исследовано влияние заместителя у атома азота PNP лиганда на процесс активации молекулы белого фосфора комплексами кобальта. Предложен механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновыми лигандами. Разработаны подходы к функционализации полифосфорных соединений, полученных 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.

**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.B. 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  $\text{dppr}^{\text{Ph}}$  - 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. А.М. Кучкаев, А.М. Кучкаев, Е.М. Zueva, А.В. Dobrynin, Kh.R. Khayarov, D.G. Yakhvarov Effect of N-substituent in PNP Ligand on the Cobalt Mediated White Phosphorus Activation // *Книга тезисов. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г.* — Ставрополь. — 2022. — С. 181
4. А.М. Кучкаев, А.М. Кучкаев, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov, Cobalt-Mediated White Phosphorus Activation: PNP Ligands Case // *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
5. 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.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на итоговых научных конференциях Федерального исследовательского центра Казанского Научного Центра 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) и VI Международной научной конференции «Advances in Synthesis and Complexing» (2022, г. Москва).

**Соответствие специальности.** Диссертационная работа Кучкаева А.М. по 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.

**С рецензией на работу выступил к.х.н. Загидуллин А.А.**

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  $P_4$ , а тетраэдр белого фосфора раскрывается в анионный фрагмент  $P_4^{4-}$  с зигзагообразной конфигурацией. Автором предложен механизм трансформации молекулы белого фосфора  $P_4$  в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта, включающий в себя образование комплекса с  $\eta^1$ -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  $P_4$ . Экспериментально найдено, что взаимодействие комплекса  $[Co(Ph_2PNHP(Ph_2)PPPPP(Ph_2)NHPPh_2)]BF_4$  (**4**) с дифенилхлорфосфином в основной среде приводит к образованию нового комплекса  $[Co(Ph_2PNP(Ph_2)PPP(Ph_2)PPP(Ph_2)NPPPh_2)]$  (**9**) с высоким выходом. Реакция сопровождается депротонированием связей N-H и функционализацией тетрафосфорного фрагмента лиганда путем внедрения группы  $PPh_2$  по центральной связи P-P.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в определении механистических аспектов активации и трансформации молекулы  $P_4$  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  $P_4$  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 соответствующими 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 функционализация 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 5 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.

#### **Выводы:**

Диссертация «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» Кучкаева Айрата Маратовича отвечает критериям, установленным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.

Диссертация «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке методов металлокомплексной активации и функционализации молекулы



белого фосфора и полифосфорных лигандов в координационной сфере кобальта, что соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней.

Диссертация «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами», представленная соискателем ученой степени кандидата химических наук Кучкаевым Айратом Маратовичем, рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Присутствовало на заседании 24 чел., в том числе 6 докторов наук, 13 кандидатов наук.

Результаты голосования: за – 24 чел., против – 0 чел., воздержались – 0 чел., протокол от «20» июня 2023 г. № 21

Председательствующий на заседании  
Директор химического института, д.х.н.,  
доцент

Зиганшин М.А.

Секретарь заседания  
Инженер кафедры физической химии

Хабибуллина А.Р.

Заместитель руководителя основного  
структурного подразделения, в  
полномочия которого входят вопросы по  
научной деятельности, к.х.н., доцент

Челнокова И.А.