

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Федеральный исследовательский

центр «Казанский научный центр

Российской академии наук»

д.ф.-м.н., член-корр. РАН

А.А. Калачев

«19» *июня* 2023 года

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр Российской академии наук»

Диссертация Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора» 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» (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).

Кучкаев Айдар 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 настоящее время 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 настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» (сектор новых гомогенных катализаторов) 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 Айдара Маратовича обсуждалась на заседании расширенного научного семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Физическая химия» (протокол № 2 от 30.05.2023). На заседании присутствовало 42 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., проф. Литвинов И.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. Калинин А.А.; д.х.н. Хаматгалимов А.Р.; д.х.н. Будникова Ю.Г.; д.х.н., проф. РАН Яхваров Д.Г.; д.х.н., акад. РАН Синяшин О.Г.; к.х.н. Торопчина А.В.

**В ходе обсуждения диссертации соискателю были заданы следующие вопросы:**

1. **д.х.н. Будникова Ю.Г.:** Какова цель каждого исследования на каждом этапе? Когда прозвучала общая цель работы в самом начале, она заканчивалась какими-то практическими приложениями. Но, говоря про каталитические приложения, описанные в последнем выводе, связанные с водородной энергетикой, параметры ваших систем, мягко говоря, неудовлетворительные. Не бывает просто абстрактной каталитической активности, её нужно всегда сравнивать с другими катализаторами, и многие исследователи стремятся к каким-то конкретным параметрам. Ваши характеристики оказались плохими. Однако у вас много других материалов, которые не были использованы в качестве катализаторов. Вы в своих исследованиях вводили те или иные группы в структуру материала. Почему вам захотелось ввести метильную группу, а затем ввести другие группы? Мне не очень понятно, какую проблему вы хотели решить таким образом?
2. **к.х.н. Заиров Р.Р.:** Если ваши неметаллические катализаторы на основе листов малослойного черного фосфора показывают не очень хорошую каталитическую

активность, но в вашей работе вы целенаправленно создаете группировки, на которые вы сажаете ионы никеля, и, соответственно, имело бы смысл сравнить электрокаталитические параметры для металлизированного производного и сопоставить эти величины с литературными данными. В этом плане в работе есть некоторая недосказанность. Был сделан шаг не просто к функционализации, а ещё и к введению металлокомплекса, но для нас остаются тайной перспективы его использования в качестве катализатора по сравнению с другими двумерными материалами, функционализированными ионами d-металлов. Проводились ли каталитические испытания с данными материалами? И в продолжение темы, чтобы эту линию провести: существуют материалы на основе оксида графена, в которых атомы металла внедряются в плоскости, а вы в своих работах вводите боковые группы и туда добавляете металл. Может быть, имеет смысл внедриться в 2D-структуру, в сам слой? Правильной ли вы стратегией идёте и что вами движет?

3. **д.х.н. Калинин А.А.**: Как вы доказывали состав и строение ваших материалов? И какова воспроизводимость результатов? Получится ли у вас такой же состав или будет отличаться? И как будет меняться степень функционализации при варьировании количества реагентов?
4. **д.х.н. Захарова Л.Я.**: Я правильно поняла, что получение малослойного черного фосфора встречает определенные трудности и находится в какой-то степени на начальном этапе? И если это так, то какие преимущества есть у черного фосфора, которые бы отличали его от других материалов? Насколько материалы на основе черного фосфора могли бы быть встроены в различные технологические цепочки? Где вы видите прорывные направления?
5. **д.х.н. Литвинов И.А.**: При расслоении у вас образуются частицы различного размера и толщины, от одного слоя до некоторого количества слоев. Не проводили ли вы оценку распределения по толщине?
6. **д.х.н. Мусина Э.И.**: У вас в четвертом выводе четко прописано, что состав и структура материала охарактеризованы определенными методами. Однако создается ощущение, что доказательной базы недостаточно. Во всех случаях при функционализации метильными группами, карбенами и фенантролином у вас также образуются ещё и фосфорильные группы и во многих случаях их даже больше, чем функциональных групп, которые вы хотели посадить. Где образуются эти фосфорильные группы и входят ли они в состав этих материалов? Хотелось бы это услышать в выводах или по ходу доклада, каков же состав ваших материалов. По поводу структуры материалов говорить сложно, это не

индивидуальные вещества, но хочется больше конкретики для понимания, что вы получили. Обращаясь к данному выводу, для образования комплекса никеля, какое количество бромида никеля вы использовали?

7. д.х.н. Мусина Э.И.: Если ваши образцы окисляются на воздухе, то как вы понимаете, с чем вы имеете дело? Какова степень функционализации материала? Какой образец вы используете в качестве катализатора? И как ваши коллеги справляются с этой проблемой?
8. д.х.н. Будникова Ю.Г.: Скажите пожалуйста, если задаться целью получить фосфорен или малослойный черный фосфор, который обладал бы большой стабильностью к окислению, какую группу нужно ввести, чтобы улучшить стабильность материала? На мой взгляд, если ввести метильную группу, то она будет облегчать окисление материала.

На все поставленные вопросы соискатель дал исчерпывающие ответы.

С рецензией на работу выступил к.х.н. Хризанфоров М.Н. Рецензия положительная.

Диссертационная работа Кучкаева Айдара Маратовича посвящена исследованию **актуальной** проблемы современной физической химии: созданию функциональных материалов на основе малослойного черного фосфора для каталитического применения. Малослойный черный фосфор (МЧФ) — это один из наиболее перспективных материалов для создания новых функциональных материалов, так как он обладает уникальными свойствами, которые позволяют использовать его в различных областях науки и техники. Однако, для того чтобы использовать его в качестве катализатора, необходимо провести функционализацию этого материала.

В данной работе автором были разработаны подходы к функционализации малослойного черного фосфора высокореакционноспособными интермедиатами для получения наноматериалов, обладающих каталитической активностью в различных процессах. Для достижения этой цели были решены следующие задачи, результаты которых отличаются высокой **новизной**: проведена оптимизация методики синтеза малослойного черного фосфора и охарактеризован полученный продукт физико-химическими методами анализа; проведена функционализация малослойного черного фосфора карбеновыми интермедиатами и охарактеризованы полученные структуры комплексом физико-химических методов.

Разработанный в ходе исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического

катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Таким образом, данная работа имеет **теоретическую и практическую значимость**.

Выводы диссертационной работы являются достоверными и обоснованными. Результаты получены с использованием современных экспериментальных методов.

По тексту диссертации имеются замечания:

1. По тексту диссертационной работы исправить мелкие ошибки. В частности, стр. 3 строка 20 («обуславливается» на «обусловлен»); стр. 7 строка 13 (диска заменить на дискового электрода); стр. 10 строка 2 («входя» заменить на «поскольку входит»); стр. 30, строка 4 (водороды должны быть курсивом); стр. 32 строка 13 (убрать лишнюю точку); стр. 43, строка 26 (гидрированные вакансии фосфора); стр. 53, строка 7 (этил с маленькой буквы); стр. 61, строка 26 (опечатка в слове функционализации); стр. 71, строка 10 и строка 17 (трет-должен быть курсивом); стр. 73 (фононной моде – возможно, нужно написать фононном моде); стр. 84 (опечатка в слове «различными»); стр. 91, строка 6 (нанотрубок – опечатка).
2. Рекомендуются переформулировать цели работы. Фигурируют повторы – физико-химическими методами (возможно, следует написать общей фразой).
3. Рекомендуются переформулировать предложение на стр. 98, строка 5 («нам было интересно» не является аргументом для исследовательской цели – необходимо пояснение причины).
4. Кривые ЦВА имеют разные подписи, необходимо привести к единому виду, где-то фигурирует на оси Y «сила тока», где-то – I.
5. На стр. 102, последняя строка – не согласен с выводом, поскольку приведённые кривые ЦВА на рисунке 46 говорят о том, что восстановленные формы никеля ведут себя одинаково в присутствии и в отсутствие МЧФ. Следует переформулировать.

В целом автором проделана большая работа, в том числе и экспериментальная.

Диссертационная работа написана на 152 страницах, содержит введение, 3 главы с литературным обзором, экспериментальной частью и обсуждением результатов, заключение, список использованных сокращений, 7 таблиц, 47

рисунков, список цитируемой литературы с 214 ссылками на литературные источники и публикации автора по теме диссертации.

Кучкаевым А.М. опубликовано по теме диссертации 4 статьи в рецензируемых международных научных журналах с высоким рейтингом, индексируемых в WoS и Scopus. Работа апробирована на международных и российских научных конференциях.

Диссертационная работа Кучкаева Айдара Маратовича по своей актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам отвечает требованиям, установленным в пп.9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена важная задача современной физической химии, имеющая практическое и теоретическое значение: разработанный в ходе исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Диссертационная работа рекомендуется к представлению в диссертационный совет на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

**С поддержкой работы** выступил д.х.н., акад. РАН Синяшин О.Г.

По итогам обсуждения принято следующее **Заключение**.

**Актуальность работы.** Благодаря необычной складчатой и анизотропной структуре, уникальным полупроводниковым свойствам, высокой подвижности носителей заряда и хорошей биосовместимости двумерные материалы на основе малослойного черного фосфора (МЧФ) находят применение в различных устройствах микро- и оптоэлектроники, фото- и электрокатализаторах, а также в биомедицинских материалах. Химическая функционализация и модификация структуры МЧФ позволяют значительно улучшить достаточно низкую стабильность материала к окислению, а также могут способствовать приобретению новых свойств материала. Функционализация МЧФ органическими субстратами является наиболее удобным и простым способом конструирования материалов на основе МЧФ с заданными свойствами. Показано, что такая функционализация позволяет повысить устойчивость МЧФ к окислению, значительно улучшить его диспергируемость в различных растворителях, а также может изменять электронные, фотофизические,

химические и каталитические свойства материала. На сегодняшний день наиболее широко распространённым методом модификации поверхности МЧФ является функционализация высокореакционноспособными интермедиатами. Так, были разработаны подходы к функционализации поверхности МЧФ свободными радикалами при использовании различных диазосоединений и солей иодония, а также функционализации нитренами, образующимися при разложении органических азидов. Однако стоит заметить, что на данный момент ещё нет успешных подходов к функционализации МЧФ карбенами, которые широко используются для функционализации углеродных материалов. Также стоит отметить большой потенциал применения солей диазония в качестве функционализирующих агентов, которые могут быть легко получены из ароматических аминов и позволяют использовать ароматические фрагменты различного состава для функционализации поверхности материала. Большой интерес представляет применение данного подхода для функционализации МЧФ различными лигандами с целью иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности материала. Данные наноконпозиты могут быть широко востребованы в различных отраслях науки, начиная от биомедицины, заканчивая гетерогенизацией гомогенных каталитических систем. В связи с этим использование других прекурсоров высокоактивных частиц, а также применение новых методов их генерирования для модификации МЧФ, безусловно, является актуальной фундаментальной и практической задачей.

#### **Новизна полученных результатов.**

- Впервые проведена функционализация МЧФ карбеновыми интермедиатами с использованием дихлоркарбена в качестве функционализирующего агента.
- Разработан новый подход к проведению алкилирования МЧФ. Показано, что проведение катодного электрохимического расслоения черного фосфора (ЧФ) в присутствии иодметана приводит к образованию МЧФ, функционализированного метильными группами.
- Разработан новый подход к иммобилизации комплексов переходных металлов на поверхности МЧФ, заключающийся в ковалентной функционализации МЧФ органическими лигандами и последующей его координацией к металлическим центрам.
- Впервые исследовано влияние МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) в растворе и установлен характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля.

- На основе МЧФ, функционализированного дихлоркарбеном, разработан катализатор процесса электрохимического выделения водорода. Установлено влияние функционализирующего агента на каталитические свойства МЧФ в данном процессе.

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Теоретическая значимость работы заключается в фундаментальных исследованиях реакционной способности МЧФ по отношению к различным высокоактивным органическим интермедиатам. Разработанный в ходе данного исследования метод функционализации МЧФ карбеновыми фрагментами был использован для получения неметаллического катализатора реакции выделения водорода. Предложенная методика алкилирования МЧФ может быть использована для получения различных функциональных материалов на основе МЧФ. Варьирование функционализирующего агента позволит тонко настраивать основные электронные свойства материала. Кроме этого, разработанный подход к иммобилизации комплексов переходных металлов может найти применение в различных устройствах микроэлектроники, биомедицины или каталитических системах. Выявленные в ходе работы закономерности влияния МЧФ на электрохимические свойства ионов никеля (II) позволяют оценить характер взаимодействия между МЧФ и восстановленными формами никеля, в частности наноразмерными частицами металлического никеля в нанокompозитах на их основе.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в разработке новых подходов к функционализации МЧФ органическими субстратами с образованием ковалентной связи Р-С. В частности, на примере дихлоркарбена показана принципиальная возможность функционализации МЧФ карбеновыми интермедиатами, что открывает новые пути к функционализации материала органическими фрагментами. Кроме этого, разработанная методика электрохимического алкилирования и расслоения ЧФ не только является более простой и безопасной альтернативой существующему методу алкилирования МЧФ, но также может стать универсальным подходом к проведению функционализации материала различными высокоактивными интермедиатами, образующимися в ходе электрохимического восстановления органических субстратов.

**Личный вклад автора.** Автором диссертации самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также соискатель принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении

результатов и формулировке выводов, 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.** Chemical Functionalization of 2D Black Phosphorus toward Its Applications in Energy Devices and Catalysis: A Review / A.M. Kuchkaev, S. Lavate, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, R. Srivastava, D.G. Yakhvarov // *Energy Technol.* — 2021. — V. 9. — № 12. — P. 1–36.
2. **Kuchkaev, A.M.** Covalent Functionalization of Black Phosphorus Nanosheets with Dichlorocarbenes for Enhanced Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.R. Vakhitov, A.B. Dobrynin, D.I. Stoikov, G.A. Evtugyn, O.G. Sinyashin, X. Kang, D.G. Yakhvarov // *Nanomaterials.* — 2023. — V. 13. — № 5. — P. 826–839.
3. **Kuchkaev, A.M.** In-Situ Electrochemical Exfoliation and Methylation of Black Phosphorus into Functionalized Phosphorene Nanosheets / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, S. V. Sapparina, O.I. Gnezdilov, A.E. Klimovitskii, S.A. Ziganshina, I.R. Nizameev, I.P. Asanov, K.A. Brylev, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Int. J. Mol. Sci.* — 2023. — V. 24. — № 4. — P. 3095.
4. **Кучкаев, А.М.** Электрохимические свойства ионов никеля(II) в присутствии малослойного черного фосфора / А.М. Кучкаев, А.В. Сухов, А.М. Кучкаев, С.А. Зиганшина, В.М. Бабаев, А.Т. Губайдуллин, А.Б. Добрынин, И.Р. Низамеев, Р. Шривастава, С. Лавате, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Электрохимия.* — 2022. — V. 58. — № 8. — P. 480–488.
5. **Kuchkaev, A.M.** Simultaneous electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Тезисы докладов III Научной конференции с международным участием «Динамические процессы в химии элементоорганических соединений», посвященной 145-летию со дня рождения академика А.Е. Арбузова. Казань, 12-15 сентября 2022 г. — Казань. — 2022. — С. 50.

6. **Kuchkaev, A.M.** Immobilization of [NiBr<sub>2</sub>phen] complex on the surface of few-layer black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, 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. 136.
7. 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.
8. **Kuchkaev, A.M.** *One-pot* electrochemical exfoliation and methylation of black phosphorus / A.M. Kuchkaev, A.M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, D.G. Yakhvarov // Книга тезисов. Book of abstracts. VI Северо-Кавказский симпозиум по органической химии. Ставрополь, 12–22 апреля 2022 г. — Ставрополь. — 2022. — С. 180.

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» (2020, 2021 и 2023, 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 Айдары Маратовича соответствует пунктам: 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

**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. (в действующей редакции) 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 по направлению «Физическая химия» (протокол № 2 от 30.05.2023) рекомендовал Ученому совету выдать Заключение по диссертационной работе Кучкаева Айдара Маратовича «Химическая и электрохимическая функционализация малослойного черного фосфора». Присутствовали: 42 чел. Итоги голосования: «за» – 42, «против» – нет, «воздержавшихся» – нет.

Заключение рекомендовано к утверждению на заседании Ученого Совета ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (протокол № 5 от 14.06.2023 г.). Из 27 членов списочного состава Ученого совета присутствовало 21 человек. Рекомендации и замечания, высказанные на научном семинаре, диссертантом учтены, и соответствующие изменения внесены в текст диссертации. Итоги голосования: «за» – 21, «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 по  
направлению «Физическая химия»,  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН,  
доктор химических наук, профессор

И.А. Литвинов

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

А.В. Торопчина