

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Кучкаева Айрата Маратовича «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Кучкаева Айрата Маратовича посвящена процессам активации белого фосфора в координационной сфере переходных металлов. Традиционно актуальность этой тематики связывают с необходимостью нахождения так называемых «безхлоридных» путей переработки белого фосфора. Именно белый фосфор P_4 является термодинамически устойчивой аллотропной модификацией, которая получается непосредственным восстановлением фосфатных руд. Большинство дальнейших синтезов фосфорорганических соединений из P_4 включает дальнейшую стадию его хлорирования до PCl_3 с последующим науко- и трудоёмким синтезом. Сложность, токсичность и экологический вред такого варианта переработки фосфора заставляет искать другие варианты. Альтернативный подход через диспропорционирование P_4 в щёлочи не даёт преимуществ, так как приводит к необходимости работы с фосфином – токсичным огнеопасным газом. Хорошим решением проблемы переработки белого фосфора выглядит его активация с помощью комплексов металлов и дальнейшее превращение в полезные продукты. Примерно так обосновывается актуальность всех работ по синтезу фосфидных и полифосфидных координационных соединений с использованием белого фосфора. Однако переработка P_4 не заканчивается синтезом полифосфидных комплексов. В идеале переработка должна включать 3 стадии – активацию и координацию белого фосфора, далее – функционализацию образующихся из него полифосфидных лигандов, т. е. превращение их в некие фосфорорганические удобные для дальнейшего использования субстраты, а в финале – стадию «извлечения» этих субстратов из координационной сферы металла. Большинство работ по координационной химии белого фосфора ориентированы на первую стадию – активация P_4 и синтез полифосфидных комплексов с зачастую просто фантастическими структурами, эти работы до сих пор не утратили своей актуальности, так как без этих данных переход к следующим стадиям невозможен. В то же время арсенал наработанных на сегодняшний день соединений позволяет больше внимания сконцентрировать на второй и третьей стадиях – функционализации и «извлечении».

Таких работ на сегодняшний день существенно меньше, а потому любые результаты, относящиеся к этим стадиям развития химии комплексов с лигандами-продуктами активации белого фосфора, становятся **наиболее актуальными**. К таким работам относится диссертация А. М. Кучкаева, цель которой сформулирована как «разработка методов металлокомплексной активации молекулы белого фосфора и функционализации образующихся в этом процессе полифосфорных производных в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами».

Для достижения поставленной цели диссертант решает три задачи, которые я приведу в авторской формулировке, но позволю себе поменять их порядок и прокомментирую относящиеся к ним выполненные работы и полученные результаты:

1. Исследовать реакционную способность комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами по отношению к молекуле белого фосфора и изучить строение образующихся продуктов.

Реакции комплексов переходных металлов, имеющих в координационной сфере дифосфиновые и трифосфиновые лиганды, с белым фосфором – это классика, восходящая к работам итальянских химиков 80-х годов XX века. В частности, до начала работы А. М. Кучкаева хорошо изучены реакции белого фосфора с комплексами металлов подгруппы кобальта, имеющими лиганд бис-(дифенилфосфино)метан $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ (dppm, PCP). В данной работе использованы комплексы кобальта с аналогами $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NR}-\text{PPh}_2$ (dppa^R, PNP). На первый взгляд, очень небольшое отличие – вместо центрального атома углерода вставили азот. Может показаться, что работа развивается по пути повторения сделанной классиками, но с немного другими лигандами. Это, несомненно, привносит некоторую новизну, которая заключается в синтезе новых комплексов, подобных известных ранее, но имеющих немного отличающийся состав и строение. Такая новизна в работе, конечно, присутствует. Новые соединения (один лиганд и несколько комплексов) синтезированы, их строение установлено с помощью РСА и других современных методов исследования (ЯМР, ESI-MS и др.). Уже это показывает хорошую квалификацию диссертанта. Но это только начало. Главное начинается с того момента, когда выявляются отличия в реакционной способности комплексов с лигандами PNP, имеющими разные заместители при атоме азота. Если точнее, то принципиальное отличие обнаружено в поведении комплексов с лигандом dppa^H, имеющим связь N–H, от таковых с лигандами dppa^{Me}, dppa^{Ph}, dppa^{MeOBn}, в которых эта связь отсутствует. В случае dppa^H активация белого фосфора привела к зигзагообразной структуре $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPH}_2)]\text{BF}_4$

(4), а в остальных случаях к комплексам с координированной одним атомом молекулой P₄. Отмечу, что последние оказались неустойчивыми, но диссертант справился с их характеристикой и в случае dppr^{Ph} даже получил монокристаллический образец комплекса 6 и охарактеризовал комплекс с помощью РСА. Это, как справедливо отмечает автор, первый пример структурно охарактеризованного комплекса кобальта с η¹-координированной молекулой белого фосфора. Далее, поскольку лиганд dppr^H оказался уникальным, именно соответствующий комплекс 4 был далее апробирован как объект для функционализации зигзагообразного полифосфорного фрагмента в координационной сфере кобальта. С этого момента начинается решение второй задачи диссертационного исследования:

3. Разработать методы функционализации полифосфорных соединений, полученных при активации и последующей трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта.

Первая часть работы по этому разделу начинается с реакции комплекса 4 с Ph₂PCl в присутствии основания Et₃N, которая приводит к комплексу 9 с новым полифосфорным лигандом – Ph₂PNP(Ph₂)PPP(Ph₂)PPP(Ph₂)NPPPh₂, но которая не проходит в случае комплекса с dppr^m. На примитивном формальном уровне рассмотрения такой результат понятен – депротонирование NH фрагментов комплекса 4 придаёт ему отрицательный заряд, и электрофил Ph₂P⁺ охотно к нему присоединяется. Диссертант даёт подробное объяснение наблюдаемого эффекта, доказывает факт депротонирования комплекса 4 с помощью ЯМР и на основании расчетов методом DFT объясняет направление реакции – внедрение электрофильного фрагмента Ph₂P⁺ именно между центральными атомами фосфора. Это очень красивый результат и очень грамотное квалифицированное его обсуждение.

Вторая часть этого раздела посвящена электрохимически индуцированной функционализации полифосфорного лиганда. В этом разделе диссертант демонстрирует хорошее владение методом циклической вольтамперометрии и умение использовать полученные данные для проведения препаративного электролиза. Интересно, что в этом к большому успеху привело использование комплекса с dppr^m, электролизом раствора которого в присутствии метилиодида удалось получить органический дифосфоний иодид, не содержащий кобальта. Это уже результат, который я отнес бы к третьей стадии переработки белого фосфора – «извлечение» продукта функционализации из координационной сферы металла.

Ну и наконец об ещё одной задаче диссертационной работы, без которой было бы невозможно последовательно грамотно интерпретировать и обсуждать полученные результаты:

2. Исследовать механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами и природу интермедиатов процесса.

В диссертационной работе проведено тщательное сопоставление экспериментальных структурных данных и результатов теоретических расчетов методом DFT. Были выявлены геометрические особенности комплексов, оценены стерические и электронные факторы, а также присутствие нековалентных взаимодействий. Основываясь на согласованности результатов, полученных экспериментально и теоретически, диссертант далее использует DFT расчеты для обоснования механизма трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта, стабилизированных дифосфиновыми PNP лигандами. Механизм включает в себя образование комплекса с η^1 -координированной молекулой белого фосфора, дальнейшую изомеризацию и функционализацию тетрафосфорного лиганда путем образования новых связей P-P с участием атомов фосфора вспомогательных дифосфиновых лигандов. Сделанные в этом разделе выводы убедительны. Интересно то, что комплекс **4**, являющийся финальным в процессе активации, согласно расчетам, является комплексом Co(III). Вывод довольно нетривиальный, но объясняющий происхождение электронов, «заставляющих» молекулу P₄ раскрыться.

Всё вышесказанное убедительно демонстрирует **научную новизну** и **высокую научную значимость** полученных диссертантом результатов, достоверность которых не вызывает сомнения, так как она подтверждена согласованностью данных, полученных современными экспериментальными физическими методами исследования и теоретическими расчетами. Замечу также, что работа **имеет практическую значимость**, так как в ней рассмотрены все три стадии переработки белого фосфора – от активации P₄ до получения свободных от металла органических производных.

Результаты работы опубликованы в ведущих химических журналах в виде трёх статей, среди которых имеется публикация в *Angewandte Chemie Int. Ed.* Материал диссертации хорошо апробирован на российских и международных конференциях (5 тезисов докладов, опубликованных в сборниках материалов конференций). Таким

образом, уровень полученных результатов можно оценить как **соответствующий передовому уровню мировой науки**.

Несколько слов о структуре диссертации: работа изложена на 145 страницах, содержит 6 таблиц, 60 схем и 31 рисунок. Диссертация построена по традиционной схеме: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, заключение (выводы), список использованной литературы из 139 наименований и приложения (вспомогательные материалы – спектры и иллюстративный материал к результатам расчетов DFT).

Обзор литературы посвящен методам металлокомплексной активации белого фосфора, дальнейшей функционализации образующихся в этом процессе полифосфорных производных, а также основным подходам к деметаллированию фосфорных соединений. Обзор достаточно полон, цитируются литературные источники от самых первых работ 1971 года до работ 2024 года.

Глава «Результаты и их обсуждение» опирается на «экспериментальную часть», идущую за ней. Результаты и обсуждения я, по сути, уже прокомментировал выше, поэтому добавлю только несколько слов про экспериментальную часть. Описание методик проведения синтетических экспериментов, методик исследования физметодами, параметры расчетных методов выполнены на хорошем профессиональном уровне. Все описания дают достаточно подробную информацию для их воспроизведения.

В целом, работа оставляет очень хорошее впечатление, но некоторые замечания я всё-таки сделаю:

- 1) В диссертации говорится о том, что комплексы с η^1 -координированной молекулой белого фосфора неустойчивы и разлагаются при попытке растворить их в дейтерированных растворителях CD_3CN , CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, $DMCO-d_6$. Во-первых, непонятно, что означает фраза «при **повторном** растворении в CD_3CN » (см. экспериментальную часть), если до этого синтез проводился в смеси ТГФ/ $BuOH$, из которой он и кристаллизовался, т.е. никакого ацетонитрила не было. Во-вторых, раз комплекс получался в ТГФ, разумнее для записи спектров ЯМР было бы использовать ТГФ- d_8 , но диссертант перебирает другие растворители, хотя ацетонитрил и ДМСО – заведомо более сильные лиганды, которые могут выбить молекулу P_4 , а хлорированные растворители могут выступать и окислителями для фосфорсодержащих объектов. Почему-то ТГФ- d_8 не использовался.
- 2) При описании синтезов соединений **4** и **9** автор отдельно сообщает о том, как были получены монокристаллы для РСА. А при описании синтезов **6** и **8** об этом

умалчивается, хотя в случае соединения **6**, это принципиально, поскольку комплекс нестабилен к «повторному» растворению.

- 3) «По словам автора «препаративный электролиз смеси, содержащей комплекс **4** и CH_3I , не привел к протеканию целевой реакции с участием комплекса **4**, как в случае с комплексом **1**», но до этого всё повествование шло в ключе нахождения отличий между комплексами **1** и **4**, поэтому такой результат, в принципе, не неожиданен. Но хотелось бы узнать, а что же получилось.
- 4) В работе, конечно, имеются опечатки, несогласование времен глаголов и падежей существительных/прилагательных. Их не так много, но есть. Имеются также неудачные выражения, являющиеся плохим переводом с английского языка, например, в подписях к рисункам структур говорится «атомы водорода не показаны для ясности». Это неудачный перевод английского «omitted for clarity». В русском языке этот вариант звучит очень некрасиво, т.к. «для ясности» означает «для лучшего понимания», а как можно что-то не показать, чтобы оно стало понятнее? Кроме того, «для ясности» употребляется также в негативном смысле – «замнём для ясности», например. Подпись к структуре в полной версии должна звучать «не показаны, чтобы не загромождать рисунок», но это длинно, поэтому лучше писать просто «не показаны». Всем и так понятно, почему это сделано.

Более существенных замечаний по диссертации у меня не возникло. Сделанные же замечания не умаляют достоинств данной работы. Еще раз отмечу, что диссертантом выполнено хорошее исследование, результаты которого вносят существенный вклад в развитие химии фосфора и химию координационных соединений. Сделанные в диссертации **выводы обоснованы**. Уровень диссертационной работы А.М. Кучкаева соответствует современному мировому, а качество выполнения и обсуждения результатов подтверждают его квалификацию зрелого химика-исследователя.

Представленные в диссертации результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике таких организаций, как: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН (Иркутск), ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва).

По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, теоретической и практической значимости представленная диссертационная работа

«Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами», соответствует требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842 в действующей редакции, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Кучкаев Айрат Маратович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

главный научный сотрудник
лаборатории полиядерных
металл-органических соединений
ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения
Российской академии наук
доктор химических наук (02.00.01)



Конченко Сергей Николаевич
05 апреля 2024 г.

Пр. Академика Лаврентьева, д. 3,
г. Новосибирск 630090
Тел.: (383)-3165831
Эл. адрес: konch@niic.nsc.ru

Подпись С.Н. Конченко заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.
05 апреля 2024 г.



О.А. Герасько