

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы 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 разработке методов металлокомплексной активации белого фосфора (P_4) и дальнейшей функционализации образующихся полифосфорных производных в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами. В работе исследовано образование новых комплексов кобальта с PNP лигандами и с участием молекулы P_4 , в которых последняя либо теряет тетраэдрическую структуру, либо сама выступает в качестве лиганда (комплекс **6**, стр. 10). По утверждению автора, этот комплекс является первым примером структурно охарактеризованного комплекса кобальта с η^1 -координированной молекулой P_4 . Структура комплексов, на мой взгляд, убедительно доказана методом ЯМР ^{13}P и обоснована с помощью квантовохимических DFT- расчетов. Также с помощью DFT – расчетов обоснован механизм трансформации молекулы P_4 в координационной сфере.

В разделе автореферата, посвященном электрохимическим процессам, исследованы электрохимические трансформации уже известного комплекса **1** и нового, схожего по структуре, комплекса **4**. Электрохимическое восстановление (ЭХВ) комплекса **1** на потенциале его первого пика ЭХВ с использованием добавок CH_3I в качестве акцептора электронов с последующим разложением на радикал CH_3^\bullet и йодид-ион, привело к ожидаемому разложению комплекса **1** и метилированию исходного лиганда. Это убедительно доказано методом потенциостатического электролиза с анализом фосфорорганического продукта.

К сожалению, исследование ЭХВ нового комплекса **4**, судя по автореферату, не привело к результатам, допускающим какую-либо интерпретацию, что и отмечено автором в автореферате (стр. 20).

К недостаткам автореферата можно отнести следующее:

1. Научные положения, выносимые на защиту, на мой взгляд, сформулированы неверно и представляют собой, скорее, **ЗАДАЧИ** работы, а не научные положения, то есть *сформулированные в четком виде результаты (идеи), имеющие научное обоснование и констатирующие новые данные об объектах исследования.*
2. Из раздела автореферата по электрохимии не ясно, определялось ли число электронов переносимых на первой необратимой стадии ЭХВ комплексов **1**, **4**, а именно эта информация является очень важной для электрохимика. По утверждению автора, ЭХВ **1** является одноэлектронным необратимым процессом ЕС – типа (стр.19, вывод 5). Однако, из автореферата не ясно, как это было доказано.
3. При описании ЦВА-измерений необходимо было указать электрод сравнения, а также площадь рабочего электрода. Электрод сравнения указан лишь в части препаративного электросинтеза. Был ли использован тот же электрод сравнения для ЦВА - измерений?
4. При описании результатов DFT-расчетов необходимо было указать функционал/базис. При отсутствии этой информации, описанные в автореферате результаты DFT расчетов теряют смысл, поскольку квантовохимические расчеты вообще и DFT в частности, очень сильно зависят от примененного функционала и базиса.

Однако, на мой взгляд, указанные недостатки не снижают общего качества работы, которая оставляет неплохое впечатление, включая новизну и актуальность выбранной тематики.

Результаты исследований опубликованы в одном зарубежном высокорейтинговом журнале и в двух отечественных журналах, а также доложены на двух российских и трех международных конференциях. Судя по автореферату, диссертационная работа Кучкаева А. М. представляет собой завершённое исследование по заявляемой специальности – «физическая химия».

Считаю, что представленная работа полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в частности, п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а её автор - Кучкаев Айрат Маратович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Зав. Лабораторией электрохимически активных соединений и материалов ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова» Сибирского отделения РАН, д.х.н.
Специальность 1.1.4. Физическая химия

Л.А. Шундрин