

## ОТЗЫВ

на автореферат 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 А. М. выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», а также в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Российской академии наук и посвящена разработке методов металлокомплексной активации молекулы белого фосфора и функционализации образующихся при этом полифосфорных производных в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами. Белый фосфор (P<sub>4</sub>) является важнейшим компонентом для получения синтетических соединений фосфора, в частности, фосфорорганических. Как правило, современные промышленные методы синтеза таких соединений многостадийны и подразумевают использование токсичных (галогениды фосфора, галогенорганические соединения, фосфин, хлор) и пирофорных (щелочные металлы, МОС) соединений. Кроме того, рассматриваемые процессы, как правило, сопровождаются образованием большого количества неорганических отходов, в частности, хлорида натрия. Поэтому в настоящее время предпринимаются активные попытки поиска альтернативных экологичных путей переработки белого фосфора в практически ценные соединения с использованием в качестве активаторов комплексов непереходных металлов. Однако, несмотря на прогресс в области исследований комплексообразования молекулы P<sub>4</sub> с производными d-элементов, на данный момент нет примеров эффективной реализации превращений связанного металлоцентром фосфорсодержащего фрагмента. Таким образом, поиск комплексов переходных металлов, способных активировать молекулу белого фосфора с целью его дальнейшей направленной функционализации (в том числе каталитической) обуславливают актуальность работы Кучкаева А. М. с фундаментальной и практической точек зрения.

К наиболее значимым результатам, достигнутым в ходе выполнения диссертационной работы, следует отнести активацию молекулы белого фосфора путем связывания комплексами кобальта, содержащими фосфорорганический PNP лиганд. При этом установлено влияние строения лиганда на тип связывания. Кроме того, была показана возможность функционализации активированного белого фосфора дифенилхлорфосфином, а также реализовано препаративное электрохимическое метилирование полифосфорного лиганда, входящего в состав комплекса кобальта [Co(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(Ph)<sub>2</sub>PPPP(Ph)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>. Данные результаты демонстрирует потенциал их дальнейшего применения в разработке новых методов трансформации P<sub>4</sub> в ценные фосфорорганические соединения.

Диссертационная работа представляет собой цельный обоснованный материал с грамотно поставленной задачей и её экспериментальным решением. Использование современных физико-химических методов и грамотная интерпретация полученных результатов определяет достоверность сделанных автором выводов. Высокий уровень диссертационной работы подтверждается опубликованием полученных результатов в трех статьях в профильных российских и международных журналах, в том числе в высокорейтинговом журнале *Angew. Chem. Int. Ed.*

Тем не менее, по тексту автореферата возникли некоторые замечания и вопросы, требующие пояснения:

1) на с. 10 автореферата автор подчеркивает ключевую роль N–H связи в PNP лиганде для протекания процесса трансформации молекулы белого фосфора. Однако из текста автореферата не понятно, в чем конкретно заключается эта ключевая роль. В схеме 5 (с. 15) данная связь не фигурирует в механизме трансформации P<sub>4</sub>;

2) на с. 14 автореферата автор акцентирует внимание на необходимости применения спиртов в качестве растворителя, однако, в результате реакции комплекс Co(+2) превращается в комплекс Co(+1). Значит ли это, что в данном случае спирт является восстановителем?

Однако сделанные замечания не уменьшают положительное впечатление от работы, а представленная диссертация Кучкаева А. М. «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное значение для современной химии. По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности

#### 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений), профессор РАН

Зав. лабораторией лиганд-промотируемых реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49  
e-mail: [skatova@iomc.ras.ru](mailto:skatova@iomc.ras.ru)  
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru>

Скатова Александра Анатольевна  
22 марта 2024 г.

Кандидат химических наук (02.00.03 – органическая химия)  
Старший научный сотрудник лаборатории лиганд-промотируемых реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49  
e-mail: [moskalevmv@iomc.ras.ru](mailto:moskalevmv@iomc.ras.ru)  
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru>

Москалев Михаил Владимирович  
22 марта 2024 г.

Подписи Скатовой А.А. и Москалева М.В.  
заверяю. Начальник отдела кадров

Муравьева Е.В.