

«Утверждаю»
Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
н А.А.

2024 г.

Отзыв

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

Актуальность темы диссертационной работы

Среди известных аллотропных модификаций фосфора наиболее востребованной является белый фосфор. Он используется при получении различных фосфорсодержащих органических и неорганических веществ, находящих применение в качестве удобрений, пищевых добавок, огнезащитных материалов, моющих средств, инсектицидов и др. Особую роль играют фосфорорганические соединения, широко востребованные в химической промышленности (в том числе в тонком органическом синтезе) и в фармацевтической промышленности в качестве компонентов лекарственных препаратов.

Современные методы синтеза фосфорорганических соединений неэкологичны, так как включают в себя стадию хлорирования белого фосфора, а также требуют использования токсичных и коррозионно-активных хлоридов фосфора и пожароопасных металлоорганических соединений. В связи с этим, разрабатываются альтернативные и экологичные пути получения фосфорорганических соединений, позволяющие миновать стадию хлорирования белого фосфора. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является активация белого фосфора в координационной сфере переходных металлов.

В свете вышесказанного, диссертационная работа Кучкаева Айрата Маратовича «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами», без сомнения, направлена на решение актуальных задач в области физической и неорганической химии фосфора. Основной

целью диссертации является разработка методов металлокомплексной активации молекулы белого фосфора и функционализации образующихся в этом процессе полифосфорных производных в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами.

Научная новизна диссертационной работы Кучкаева А.М. заключается в исследовании реакционной способности комплексов кобальта с дифосфиновыми PNP лигандами по отношению к белому фосфору. Исследовано влияние заместителей в лиганде на процесс активации белого фосфора, а также описан механизм протекающих процессов с применением квантово-химических расчетов. Разработаны подходы к дальнейшей функционализации полученных полифосфорных соединений с образованием новых связей P-P и P-C.

Результаты работы вносят существенный вклад в развитие фундаментальной химии белого фосфора. Положения, выносимые на защиту, полностью согласуются со сформулированными задачами, содержанием диссертационной работы и публикаций.

Публикации

Работа прошла тщательную апробацию, материалы работы были представлены на всероссийских и международных конференциях в качестве устных и стендовых докладов. Результаты работы отражены в трех публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и пяти тезисах докладов на международных конференциях.

Структура и содержание работы

Работа изложена на 145 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Работа содержит 6 таблиц, 60 схем и 31 рисунок. Библиографический список насчитывает 139 ссылок.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во **введении** автор приводит убедительное обоснование актуальности работы, постановки цели исследования, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость полученных результатов, представляет основные положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор диссертации разделен на три больших блока: «Металлокомплексная активация белого фосфора», «Функционализация белого фосфора в координационной сфере переходных металлов» и «Подходы к демеаллированию фосфорных соединений». Первые два блока напрямую связаны с темой работы и содержат информацию о существующих на сегодняшний день подходах к активации белого фосфора и дальнейшей функционализации образующихся в этом процессе

полифосфорных соединений. Особое внимание автор уделяет координационной химии белого фосфора с использованием комплексов VIII-X групп. Выбор этих объектов для анализа логичен и исходит из схожести химических свойств комплексов этих металлов с темой исследования. В третьем блоке автор раскрывает актуальную проблему деме­таллирования фосфорорганических соединений и приводит анализ литературных данных по этой теме. В целом литературный обзор представляет аналитическое исследование научной проблемы, которой посвящена диссертация, и может быть опубликован в качестве отдельной обзорной статьи. Литературный обзор хорошо раскрывает значимость данных исследований, что в свою очередь свидетельствует об актуальности поставленной цели и сформулированных задач диссертации.

В главе «Обсуждение результатов» автором представлены собственные результаты, полученные при решении поставленных задач. Автор подробно описал выбор объектов исследования и синтез дифосфиновых лигандов PNP типа. Для доказательства строения полученных новых соединений применялся комплекс физических и физико-химических методов анализа, включающих элементный анализ, рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопию и масс-спектрометрию.

Вторым этапом диссертационной работы явилось изучение реакционной способности комплексов кобальта с PNP лигандами по отношению к белому фосфору. Автором были выявлены закономерности типа «структура – свойство», связанные с различной реакционной способностью комплексов в зависимости от строения PNP лиганда. В частности, использование *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин в качестве лиганда приводит к образованию комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPH}_2)]\text{BF}_4$, в котором тетраэдр белого фосфора раскрыт в зигзагообразную цепь, а использование лигандов, содержащих органический заместитель у атома азота, ведет к образованию комплексов типа $[\text{Co}(\text{dppa}^R)_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$, в которых реализуется η^1 -координация интактной молекулы P_4 . Структура и электронное строение комплексов были установлены с применением комплекса физических методов анализа, а также квантовохимических расчетов. На основании полученных результатов автором был предложен и квантовохимически обоснован механизм трансформации молекулы белого фосфора в изучаемых системах.

Третий этап посвящен функционализации комплексов кобальта с полифосфорными лигандами, полученными при металлокомплексной активации белого фосфора. Автором выявлены различия реакционной способности таких комплексов в зависимости от их строения. В частности, автором было установлено, что взаимодействие комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNHP}(\text{Ph}_2)\text{PPPPP}(\text{Ph}_2)\text{NHPPH}_2)]\text{BF}_4$ с дифенилхлорфосфином в присутствии триэтиламина приводит к комплексу $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Ph}_2)\text{PPP}(\text{Ph}_2)\text{PPP}(\text{Ph}_2)\text{NPPH}_2)]$, в котором

реализуется образование новой связи Р-Р и депротонирование обоих атомов азота. Автором убедительно объясняется роль лабильных N-H связей для протекания этой реакции. Далее описаны результаты исследования электрохимических свойств комплексов, полученных при активации белого фосфора в координационной сфере кобальта. Автором показана принципиальная возможность функционализации полифосфорных лигандов с образованием новых связей Р-С при электрохимическом восстановлении комплексов в присутствии алкил-галогенидов. Так электрохимическое восстановление комплекса $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph}_2)\text{PPPP}(\text{Ph}_2)\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ в присутствии иодметана приводит к образованию продукта метилирования лиганда — метиленбис(метилдифенилфосфоний) диiodида $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2]\text{I}_2$ — с разрывом связей Р-Р полифосфорного лиганда и дематаллированием фосфорорганического соединения.

Экспериментальная часть содержит информацию о методах синтеза и проведенных экспериментах, а также анализе новых соединений, полученных в рамках диссертационной работы. Состав и строение всех полученных новых соединений доказаны с использованием комплекса физических методов анализа и не вызывают сомнений. Приведены описания процедур синтеза и выделения продуктов, а также данные физических методов анализа.

В главе «**Заключение**» отражены выводы по диссертационной работе, которые полностью отражают суть полученных результатов и соответствуют целям диссертации. Обширная доказательная база с привлечением современных физических и физико-химических методов анализа, а также применение теоретических методов квантово-химических расчетов для описания строения полученных соединений и механизма протекающих реакций не вызывает сомнений в обоснованности сделанных выводов.

Вопросы и замечания

Диссертационная работа Кучкаева А.М. написана хорошим языком, логично построена, в ней четко аргументированы необходимость и последовательность всех этапов выполнения исследований. Однако при прочтении текста возникло несколько вопросов и замечаний:

- 1) В литературном обзоре представлен ряд примеров активации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов. Можно ли, исходя из строения комплекса, предсказать, каким образом он будет взаимодействовать с белым фосфором?

- 2) В главе 2.2.1. представлены результаты по функционализации комплекса **4** дифенилхлосффином. Изучалась ли реакционная способность комплекса **4** по отношению к другим электрофильными реагентам?
- 3) Проводились ли исследования реакционной способности комплексов других металлов подгруппы железа с дифосфиновыми лигандами по отношению к белому фосфору? Можно ли ожидать, что комплексы других металлов IX группы с PNP лигандами будут взаимодействовать с белым фосфором схожим образом?
- 4) Исходя из данных, представленных в экспериментальной части, реакция образования комплекса **6** проводилась при комнатной температуре. Были ли попытки провести эту реакцию при нагревании реакционной смеси? Возможно ли, что в таком случае реакция пройдет по пути дальнейшего раскрытия тетраэдра белого фосфора?
- 5) Названия некоторых соединений в литературном обзоре содержат префиксы, написанные на латинице (cyclo-, catena- и др.), для которых следовало использовать русскоязычное написание или привести соответствующую расшифровку.
- 6) Подавляющее большинство работ, представленных в списке литературы, выполнены в зарубежных научных группах. В связи с этим возникает вопрос, занимаются ли аналогичными проблемами российские научные школы или исключительно зарубежные исследовательские группы?

Заключение по работе

Диссертационная работа Кучкаева Айрата Маратовича выполнена на высоком научном уровне и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной задачи по разработке новых методов активации и дальнейшей функционализации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов. Материалы диссертации представляют несомненный научный и практический интерес и имеют ярко выраженный инновационный потенциал.

Диссертационная работа по содержанию и новизне соответствует паспорту 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 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».

Отзыв на диссертационную работу Кучкаева Айрата Маратовича «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» обсужден и утвержден на расширенном заседании кафедры неорганической химии (протокол от 20.03.2024 №10).

Отзыв подготовлен профессором кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», доктором химических наук, профессором Кузнецовым Владимиром Васильевичем.

доктор химических наук

(02.00.04 - Физическая химия)

профессор

Кузнецов Владимир Васильевич

Должность: профессор кафедры неорганической химии

Телефон: 8 (4932) 32 72 56

e-mail: neorg@isuct.ru

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.