

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета **24.1.225.01**, созданного на базе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 24 апреля 2024 г., протокол № 19

о присуждении Кучкаеву Айрату Маратовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Активация и функционализация белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с дифосфиновыми лигандами» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 22 февраля 2024 года, протокол № 8, диссертационным советом 24.1.225.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31, приказ Минобрнауки РФ № 553/нк от 23.05.2018.

Соискатель, **Кучкаев Айрат Маратович**, 18.01.1995 года рождения, в 2018 г. окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ) по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия. В период подготовки диссертации соискатель **Кучкаев Айрат Маратович** являлся аспирантом очной формы обучения кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, направленность (профиль) подготовки 02.00.04 Физическая химия, а также работал в должности младшего научного сотрудника в лаборатории металлоорганических и координационных соединений Института

органической и физической химии (ИОФХ) им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Диссертация выполнена на кафедре физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО КФУ, а также в лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Яхваров Дмитрий Григорьевич, главный научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Официальные оппоненты:

Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,

Тимошкин Алексей Юрьевич, кандидат химических наук, доцент, профессор с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

В отзывах имеются следующие замечания:

Конченко С.Н.: 1) в работе недостаточно подробно описаны методы получения монокристаллов соединений **6** и **8**; 2) в работе эксперимент по препаративному электролизу смеси комплекса **4** с иодметаном описан недостаточно подробно; 3) в работе присутствуют опечатки и неудачные выражения.

Тимошкин А.Ю.: 1) В экспериментальной части не описан эксперимент по препаративному электролизу смеси комплекса **4** с иодметаном; 2) из подписи к рисунку 15 не ясно, соответствуют ли данные на рисунке соединению **5** или **6**; 3) экспериментально определенные значения длин связей и валентных углов

в изученных соединениях приведены без указания погрешности их определения; 4) в диссертации не приведены таблицы с данными РСА исследованных соединений; 5) выбранный для квантово-химического расчета механизма реакции базисный набор LANL2DZ не содержит поляризуемых и диффузных функций, которые необходимы для корректного описания термодинамических характеристик; 6) в тексте присутствуют опечатки и неудачные выражения.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Ивановский государственный химико-технологический университет**» – в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, профессором кафедры неорганической химии Кузнецовым Владимиром Васильевичем, отметила следующие замечания: 1) в тексте диссертации недостаточно подробно обсуждены условия проведения реакций с белым фосфором. В частности, неясно, по какой причине реакция образования комплекса **6** проводилась при комнатной температуре, а не при нагревании; 2) названия некоторых соединений в литературном обзоре содержат префиксы, написанные на латинице, для которых следовало использовать русскоязычное написание или привести соответствующую расшифровку. В отзыве также указано, что «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».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в областях физической и неорганической химии, в особенности в области исследования координационной химии белого фосфора, обосновывался их публикационной активностью в соответствующей

области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

На автореферат диссертации поступило 6 отзывов, все положительные.

Отзывы получены от:

- 1) д.х.н. Корниенко В.Л. (Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН), *без замечаний и с рекомендацией оформить патент по результатам работы;*
- 2) д.х.н. Скатовой А.А. и к.х.н. Москалева М.В. (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН), *отзыв содержит вопросы о роли N-H связи в механизме трансформации молекулы белого фосфора и о роли спиртов в качестве растворителя в проводимых реакциях;*
- 3) д.х.н. Постникова П.С. (Национальный исследовательский Томский политехнический университет), *без замечаний;*
- 4) д.х.н. Козловой Е.А. (ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»), *отзыв содержит вопросы по проведению электрохимических экспериментов и по электрохимическим свойствам исследуемых соединений;*
- 5) д.х.н. Шундрин Л.А. (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), *отзыв содержит замечания 1) по формулировке научных положений, выносимых на защиту; 2) по описанию электрохимического эксперимента (не приведены электрод сравнения, площадь рабочего электрода); 3) по описанию DFT-расчетов (не указаны функционал/базис);*
- 6) д.х.н., академика Ананикова В.П. и д.х.н. Дьяконова В.А. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), *без замечаний.*

Соискатель является соавтором 10 статей, из них 3 статьи по теме диссертации, которые опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России. Работы написаны соискателем в соавторстве с другими исследователями, личный вклад диссертанта заключается в выполнении основной части экспериментальной работы, анализе литературных данных, обобщении полученных результатов и подготовке текста публикаций. Диссертационная работа не содержит

недостовверных сведений об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. **Kuchkaev, A.M.** PNP Ligands in Cobalt-Mediated Activation and Functionalization of White Phosphorus / **A.M. Kuchkaev**, A.M. Kuchkaev, K.R. Khayarov, E.M. Zueva, A.B. Dobrynin, D.R. Islamov, D.G. Yakhvarov // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2022. – V. 61. – № 47. – e202210973.
2. **Кучкаев, А.М.** Структурные особенности комплексов $[\text{Co}(\text{dppa}^{\text{Ph}})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{BF}_4)_2$ и $[\text{Co}(\text{dppaPh})_2(\eta^1\text{-P}_4)]\text{BF}_4$, где dppa^{Ph} - *N,N*-бис(дифенилфосфино)анилин / **А.М. Кучкаев**, А.М. Кучкаев, А.С. Иванов, А.В. Сухов, А.Б. Добрынин, О.Г. Синяшин, Д.Г. Яхваров // *Журнал структурной химии.* – 2023. – Т. 64. – № 5. – 110096.
3. **Kuchkaev, A.M.** Electrochemically Induced Phosphorus–Methyl Bond Formation Involving the Complex $[\text{Co}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})_2\text{PPPP}(\text{Ph})_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{BF}_4$ / **A.M. Kuchkaev**, A.M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, A.S. Ivanov, Kh.R. Khayarov, A.B. Dobrynin, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov // *Russ. J. Electrochem.* – 2024. – V. 60. – № 2 – P. 129-134.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Установлено, что белый фосфор проявляет реакционную способность по отношению к комплексам кобальта с бисфосфиноаминовыми (PNP) лигандами. Показано, что природа заместителя у атома азота в PNP лиганде значительно влияет на процесс трансформации белого фосфора в координационной сфере кобальта. Использование вторичного амина – *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин – в качестве лиганда приводит к раскрытию тетраэдра белого фосфора в тетрафосфиновое соединение с зигзагообразным фрагментом, в то время как использование PNP лигандов, содержащих органический заместитель у атома азота, не приводит к изменению тетраэдра P_4 в координационной сфере кобальта.

2. Проведены исследования строения координационных соединений, полученных при взаимодействии комплексов кобальта с PNP лигандами и белым фосфором с применением экспериментальных и теоретических методов анализа. На основании полученных данных выявлены основные структурные особенности комплексов, заключающиеся в определении природы и типа связей в лигандах, формальной степени окисления металлоцентра, а также оценке влияния нековалентных взаимодействий в стабилизации полифосфорных лигандов.
3. Предложен и квантово-химически обоснован механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с 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.
4. Разработаны новые подходы к химической и электрохимической функционализации полифосфорных соединений, получаемых при металлокомплексной активации P_4 , заключающиеся в реакции комплексов с дифенилхлорфосфином с образованием новых связей P-P, а также электрохимически индуцированном метилировании полифосфорного лиганда, сопровождающегося образованием новых связей P-C и дематаллированием фосфорорганического соединения.

Теоретическая значимость работы заключается в фундаментальной оценке реакционной способности белого фосфора по отношению к комплексам кобальта с дифосфиновыми PNP лигандами. В частности, выявлены закономерности, связанные с различной реакционной способностью комплексов кобальта в зависимости от строения PNP лиганда. Так, использование *N,N*-бис(дифенилфосфино)амин в качестве лиганда приводит к раскрытию тетраэдра белого фосфора с образованием комплекса $[Co(Ph_2PNHP(Ph_2)PPPP(Ph_2)NHPh_2)]BF_4$, в то время как использование лигандов, содержащих органический заместитель у атома азота, ведет к образованию комплексов типа $[Co(dppa^R)_2(\eta^1-P_4)]BF_4$, в которых реализуется

η^1 -координация молекулы P_4 . На основе полученных результатов описан механизм трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов кобальта с PNP лигандами, что позволяет предсказывать возможные пути протекания реакций других комплексов переходных металлов с белым фосфором.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработанные подходы к функционализации полифосфорных соединений, полученных при металлокомплексной активации белого фосфора, открывают новые возможности для получения фосфорорганических соединений из белого фосфора в условиях металлокомплексного катализа. Кроме этого, разработанные методики получения полифосфорных соединений в координационной сфере кобальта позволяют рассматривать их в качестве перспективных кандидатов для практического применения в различных каталитических процессах и для создания новых материалов на основе фосфорсодержащих соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов подтверждается обоснованным использованием экспериментальных данных, полученных с применением комплекса физико-химических и физических методов исследования. Данные, полученные разными методами, не противоречат друг другу, взаимно согласованы и соответствуют литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в сборе, анализе и обработке литературных данных; проведении экспериментов; обработке экспериментальных результатов; подготовке публикаций по теме диссертационного исследования и апробации работы.

В ходе заседания критических замечаний высказано не было. Соискатель аргументированно ответил на все заданные вопросы.

На заседании 24 апреля 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Кучкаеву Айрату Маратовичу ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи, заключающейся в разработке

новых методов активации и дальнейшей функционализации молекулы белого фосфора в координационной сфере комплексов переходных металлов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель совета
академик

Олег Герольдович Синяшин

Ученый секретарь совета
к.х.н.

Асия Васильевна Торопчина

24.04.2024