

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Басалова Ивана Владимировича "Гидридные и амидные комплексы двухвалентных иттербия, самария и кальция. Синтез, строение, реакционная способность и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов и ацетиленов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Диссертационное исследование И.В.Басалова посвящено синтезу и изучению строения гидридных и амидных комплексов двухвалентных лантаноидов и кальция, стабилизированных различными полидентатными лигандами, а также исследованию реакционной способности гидридных комплексов двухвалентного иттербия по отношению к одноэлектронным окислителям различной природы, основаниям и кислотам Льюиса, олефинам и ацетиленам, включая исследование каталитической активности амидных и гидридных комплексов иттербия в процессах гидрофункционализации.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена большим интересом, проявляемым в последние годы к изучению производных двухвалентных лантанидов, исследованию их реакционной способности и каталитической активности. В частности, весьма актуальным с фундаментальной точки зрения и потенциально ценным с прикладной является выявление комплексов двухвалентного иттербия способных эффективно катализировать процессы гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов и ацетиленов. Успешное осуществление каталитической части исследования определило несомненную *практическую значимость* диссертации И.В.Басалова. Получение фосфорсодержащих органических соединений, которые широко используются в промышленном синтезе, фармацевтике, агрохимии и других областях, является перспективным направлением использования катализаторов на основе лантаноидов. Каталитическое гидрофосфинирование, то есть присоединение связи E-P по кратным связям C-C, является эффективным и атом-экономным синтетическим подходом получения таких соединений. Ранее значительный прогресс был достигнут в использовании комплексов лантаноидов для осуществления процессов внутримолекулярного гидрофосфинирования, однако очень мало внимания было отведено более сложной вариации этой реакции – межмолекулярному гидрофосфинированию.

Комплексы малотоксичных и распространенных в природе лантаноидов могут быть более дешевой и продуктивной альтернативой соединениям поздних переходных элементов при катализе гидрофосфинирования.

Литературный обзор диссертации посвящен описанию того, что было известно до начала диссертационного исследования о гидридных, полигидридных и амидных комплексах лантаноидов с нециклопентадиенильным координационным окружением и их применении в катализе гидроаминирования и гидрофосфинирования. Обзор хорошо написан и дает достаточно полное представление о современном уровне достижений в данной области.

Обсуждение результатов логически поделено на шесть разделов в соответствии с тематикой описываемых исследований:

- первые четыре раздела посвящены синтезу и исследованию строения полученных различных классов гетеролептных амидных и гидридных комплексов кальция, самария и иттербия: были синтезированы более двадцати новых комплексов с амидинатными, карбазольными и фенолятными лигандами;

- пятая часть посвящена глубокому изучению химических свойств $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})_2]$: исследовано его взаимодействие с основаниями и кислотами Льюиса, с этиленовыми и ацетиленовыми углеводородами, окислительно-восстановительные реакции, каталитическое гидросилилирование толана фенилсиланом, а также взаимодействие с Ph_2PH и субстратами, содержащими подвижный атом водорода;

- шестая, заключительная часть, посвящена применению амидных и гидридных комплексов двухвалентного иттербия $[t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-i\text{Pr}_2-2,6)_2]\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$, $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3-i\text{Pr}_2-2,6)]\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$, $[2\text{-Ph}_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{NC}(t\text{Bu})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-Me}_2-2,6)]\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$, $[1,3,6,8-t\text{Bu}_4\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}]\text{Yb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{THF})$, $[\{\text{LO}^{(\text{NO})2}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, $[\{\text{LO}^{\text{NO}2}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, $\{\text{LO}^{\text{NO}4}\}\text{Yb}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$, $[\{t\text{BuC}(\text{NC}_6\text{H}_3-2,6-i\text{Pr}_2)_2\}\text{Yb}(\mu\text{-H})_2]$, а также их некоторых кальциевых и самариевых аналогов в каталитических процессах гидрофункционализации.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов, включая ИК-, ЯМР-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ. Учитывая высокую реакционную способность исследуемых диссертантом комплексов, высокая тщательность выполнения эксперимента, особенно синтеза, характеризуют диссертанта как квалифицированного экспериментатора.

Особый интерес вызывает та часть работы, где описано исследование каталитических свойств иттербиевых комплексов в гидрофосфинировании алкенов и ацетиленов. Были не только сопоставлены свойства ряда катализаторов и субстратов и было показано, что гидрофосфинирование протекает строго постадийно, но также были проведены довольно объемные и системные кинетические исследования, которые позволили определить константы и порядки реакции по субстратам и катализатору и пролили свет на возможный механизм процесса.

Представленная работа И.В.Басалова является серьезным, современным и хорошо аргументированным исследованием. Она не может вызывать замечаний принципиального характера. В качестве некоторого пожелания автору хотелось бы посоветовать усилить интерпретационную составляющую его исследования. Действительно, в работе подробно, даже многословно, изложена информация о структурных параметрах полученных комплексов, но практически отсутствуют размышления (за исключением самых общих) о том, что нам дает (за исключением красивой картинки и подтверждения гипотезы о строении комплекса) знание тонкостей структуры исследуемого соединения. Например, для целой серии амидинатных комплексов синтезированных в работе был установлен необычный тип координации амидинатного лиганда – $\kappa^1\text{-N}:\eta^6\text{-арен}$. Я не заметил в тексте диссертации попыток объяснить это интересное явление. Также очень обидно, что И.В.Басалов не делает попыток серьезно объяснить факт высокой селективности гидрофосфинирования несмотря на близость кажущихся констант скоростей гидрофосфинирования по первой и второй стадиям, которую он же сам и установил довольно трудоемким и корректным экспериментом.

Высказанные рекомендации не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Басалова И.В. изложена на 171 страницах машинописного текста. Список использованной литературы содержит 174 ссылок на работы российских и зарубежных авторов. Результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных журналах, с качественным международным рецензированием, что однозначно определяет ее высокий – мировой – уровень.

Публикации Басалова И.В. по материалам работы и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Диссертационная работа Басалова Ивана Владимировича по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва Ленинские горы, д.1, стр.3

Телефон: +7 985 727 87 93

Адрес электронной почты: inif@org.chem.msu.ru

Официальный оппонент

Профессор

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» химический факультет МГУ,

доктор химических наук

Нифантьев И.Э.

