"УТВЕРЖДАЮ"
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
органической химии
им.Н.Д.Зелинского (ИОХ РАН),
Академик
_____ М.П.Егоров

«13» октября 2017

ОТЗЫВ

ведущей организации - Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии наук о диссертационной работе **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»,** представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки)

Одной из важнейших проблем интенсивно развивающейся химии лантанидорганических соединений (ЛОС) в степени окисления +2 является изучение гидридных и амидных комплексов, стабилизированных полидентатными лигандами, позволяющими стабилизировать соединения этих металлов в не характерной для них степени окисления (+2).

Диссертационная работа И.В.Басалова посвящена синтезу и изучению строения гетеролигандных комплексов двухвалентных лантанидов и кальция с гидридными и амидными лигандами, а также изучению их реакционной способности в отношении мягких окислителей, кислот и оснований Льюиса, непредельных углеводородов, изучению каталитической активности амидных и гидридных комплексов иттербия, самария и кальция в реакциях силилирования, аминирования и фосфинирования.

Актуальность представленной работы заключается прежде всего в систематическом исследовании гидридных и амидных комплексов лантанидов, представляющих интерес, как с точки зрения их строения, так и реакционной способности в стехиометрических и

каталитических реакциях. Высокая реакционная способность таких соединений, содержащих связь Ln-H и Ln-N, обусловливает легкость протекания реакций метатезиса σ-связи, а также реакций внедрения по Ln-H кратных связей C-C, C-N, C-O, все это определяет перспективность применения этих соединений в катализе процессов гидрирования, полимеризации, гидросилилирования, гидроборирования, гидроаминирования, гидрофосфинирования. В настоящее время, наиболее исследованными остаются амидные и гидридные комплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) в наиболее стабильной степени окисления (+3), заметно меньшее внимание уделяется гидридным комплексам двухвалентных лантанидов. Такие комплексы представляют значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в плане катализа процессов функционализации непредельных углеводородов. При этом нетоксичные лантанидорганические соединения могут оказаться более дешевой альтернативой, применяемым в настоящее время, соединениям поздних переходных металлов. Представленная диссертационная работа связана с решением этих проблем, что и обусловливает ее несомненную актуальность.

Не вызывает сомнений **научная новизна** представленного диссертационного исследования. Автором впервые исследованы окислительно-восстановительные реакции гидридного комплекса Yb^{2+}. Впервые обнаружено присоединение двух Ln-H связей по тройной связи C≡C, реакция присоединения двух эквивалентов фенилсилана к тройной связи толана, катализируемая гидридным комплексом двухвалентного иттербия. Показано, что амидные комплексы Yb^{2+}, Sm^{2+} и Ca^{2+} являются эффективными катализаторами реакций гидрофосфинирования стиролов и толана. Исследована кинетика гидрофосфинирования стирола фенилфосфином, катализируемого силиламидным комплексом двухвалентного иттербия, стабилизированного O,N-донорным лигандом.

Представленная диссертационная работа имеет несомненную **практическую значимость**: Автором предложен метод синтеза новых амидных комплексов самария, иттербия и кальция, стабилизированных амидинатными, фенолятными и карбазольными лигандами. Предложена реакция каталитического гидрофосфинирования непредельных соединений при катализе силиламидным комплексом иттербия, получена информация о кинетике процесса. Разработан новый метод синтеза несимметричных третичных фосфинов, содержащих три различных заместителя при атоме фосфора.

Диссертационная работа И.В. Басалова имеет классическую структуру: она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы.

Во **введении** диссертации обозначаются актуальность выбранной темы исследования, цель и содержание поставленных задач, научная новизна и практическая ценность работы. В этом разделе сформулированы объекты и методы исследования и основные положения диссертации, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации, занимающая 38 страниц представляет собой литературный обзор, в котором достаточно подробно описаны методы синтеза и структурные особенности гетеролигандных гидридных лантанидов, а также применение амидных комплексов двухвалентных лантнаидов в реакциях гидроаминирования и гидрофосфинирования. Достаточно подробно обсуждается также влияние координационного окружения металла на стабильность и реакционную способность комплексов гидридных комплексов редкоземельных элементов. Литературные данные, приведенные в обзоре дают представление об уровне достижений в этой области металлоорганической химии РЗЭ.

Во **второй главе** диссертации (81 стр.) приведены основные результаты, связанные с синтезом и физико-химическими исследованиями полученных соединений, включая данные ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-, ^{19}F- , данные рентгеноструктурного анализа новых гетеролигандных амидных комплексов, стабилизированных амидинатными, карбазольными и фенолятными лигандами, гетеролигандных гидридных комплексов. Описаны исследования каталитического гидрофосфинирования и гидроаминирования непредельных углеводородов, при катализе гетеролигандными гидридными комплексами двухвалентных самария, иттербия и кальция.

Подробно описаны особенности строения гетеролигандных комплексов кальция, самария (2+) и иттербия (2+) с бис-силиламидными и амидинатными лигандами, обнаружены два различных типа координации амидинатного лиганда – κ^2- (по двум атомам азота амидинатного лиганда) и κ^2-η^6- (по одному из атомов азота и ароматической системе одного из бензольных колец амидинатного лиганда).

Одним из наиболее интересных синтетических аспектов работы, безусловно, является синтез и исследование реакционной способности гетеролигандного гидридного комплекса $[\{t\text{-BuC}(NC_6H_3\text{-}2,6\text{-}i\text{-Pr}_2)_2\}Yb(\mu\text{-H})]_2$, в разделе, посвященном изучению этого соединения, подробно описан его синтез описаны реакции с кислотами Льюса и Брёнстеда, различными основаниями Льюиса. Исследование реакций с рядом одноэлектронных окислителей показало большую восстановительную способность

координированного гидридного лиганда, по сравнению с ионом Yb^{2+}.

Большой интерес вызывает проведенное автором систематическое изучение кинетики каталитического гидрофосфинирования стирола фенилфосфином. Результаты проведенных исследований убедительно свидетельствуют о перспективности использования стабилизированных N- и O- донорными лигандами биссилиламидных комплексов двухвалентного иттербия в катализе реакций межмолекулярного гидрофосфинирования.

В **третьей главе** диссертации (15 стр.) приводятся методики проведения экспериментов, разработанные лично автором и физико-химические характеристики полученных веществ. Синтетическая часть описана подробно и позволяет воспроизвести приведенные результаты. Приведенные данные, включая данные элементного анализа и физико-химических исследований (ЯМР- и ИК- спектроскопия, данные рентгеноструктурого анализа для монокристаллических образцов комплексов РЗЭ) убедительно свидетельствуют о достоверности полученных результатов.

Список **литературы,** состоящий из **174** наименований, оформлен по правилам ГОСТ, предъявляемым к квалификационным работам.

По работе имеются следующие замечания.

Во введении к автореферату и диссертации автор пишет: «Самарий, европий и иттербий известны, как «классические» примеры лантаноидов, существующие в стабильной степени окисления M^{2+}. Кроме того, не так давно появились примеры комплексов «неклассических» двухвалентных тулия, диспрозия и неодима.» Это утверждение не вполне корректно, так как молекулярные соединения двухвалентных тулия, диспрозия и неодима известны уже более 15 лет, в последние же годы (2013) были получены металлоорганические производные лантанидов в степени окисления (+2) для лантана и всех лантанидов, за исключением радиоактивного прометия.

Там же (3 стр. автореферата, 4 стр. диссертации «...незначительный вклад ковалентной составляющей во взаимодействие редкоземельный металл - лиганд снимает ограничения совместимости орбитальных симметрий...». Это утверждение некорректно, так как требование совпадения симметрии орбиталей является абсолютным и никак не зависит от вклада ковалентной составляющей, которая сама по себе возможна только в случае совместимости симметрии орбиталей.

На стр. 8 автореферата перепутаны значения TON и TOF

Формулировка вывода номер 3 «Продемонстрировано, что тип координации амидинатного лиганда определяется величиной ионного радиуса атома металла, который в свою очередь зависит от его валентного состояния, а также дентатностью лиганда.» вместо того, чтобы отметить, обнаруженный автором, интересный тип координации амидинатного лиганда, превратила эту фразу в последовательность тривиальных суждений (величина ионного радиуса металла всегда зависит от его валентности и дентатности лиганда, меняющей координационное число металла, а тип координации лиганда почти всегда зависит от ионного радиуса металла).

На стр. 109, вероятно, пропущена часть подписи к рисунку 27.

Следует также отметить неудачные, употребляемые автором, термины .

«несколько искаженный тетраэдр» стр. 27

«Термические эллипсоиды вероятности» подписи к рисункам РСА

«метоксиэтиленовая группа» стр. 77

«κ^1,κ^1-N,N» стр. 92 должно быть κ^2-N,N

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости и практической ценности полученных автором результатов. В диссертации Басалова И.В. содержится совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, которые можно квалифицировать как решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для развития элементоорганической химии.

Отдельно следует отметить, что представленная дисертационная работа заметно превосходит стандартные требования, предъявляемые к кандидатским диссертациям как по качеству выполнения эксперимента, так и по его объему.

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для организаций, работающих в области синтеза металлоорганических соединений ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, ИХФ РАН, ИОНХ РАН, ГНИИХТЭОС, Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова и др.

Диссертационная работа Басалова И.В. соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки). Диссертация Басалова И.В. прошла серьезную апробацию. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых высокорейтинговых иностранных научных журналах и 22 тезиса докладов

на российских и международных конференциях.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов, объему и законченности диссертационная работа удовлетворяет требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Басалов Иван Владимирович, достоин присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений по химическим наукам.

Отзыв заслушан и одобрен на лабораторном коллоквиуме лаборатории математической химии и компьютерного синтеза (№ 44) ИОХ РАН 09 октября 2017 г. Протокол заседания №3 от 09.10.2017

Отзыв подготовил:

Старший научный сотрудник лаборатории математической химии и компьютерного синтеза (№ 44) ИОХ РАН, Дмитрий Михайлович Ройтерштейн
119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47. Тел.8 (499) 135-53-43 e-mail roiter@yandex.ru

Подпись к.х.н. Д.М.Ройтерштейна заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН,
кандидат химических наук

Ирина
Константиновна
Коршевец
10.10.2017