

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА О ДИССЕРТАЦИИ КИСЕЛЯ А.А.

«АЛКИЛЬНЫЕ И ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ХЕЛАТНЫМИ N,N-ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки)

Активное развитие работ по химии металлоорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в нижегородской школе химиков определяется как уникальным комплексом свойств таких металлов с их высокими координационными числами, так и исключительным экспериментальным уровнем этой школы, позволяющей уверенно работать с соединениями, чувствительными к воздуху и влаге. В частности, это относится к алкильным и гидридным производным редкоземельных металлов, которыми занялся диссертант.

Важной особенностью комплексов, изученных в диссертации, является использование диазабутадиеновых и амидопиридинатных лигандов вместо традиционных циклопентадиенильных, что позволяет значительно расширить возможности молекулярного дизайна и контроля геометрии координационной сферы атома металла при введении в эти лиганды объёмных заместителей.

Получение таких соединений предусматривало установлением их структуры как в кристаллах (методом РСА), так и в растворах (методом ЯМР), но, главное, их последующее использование для интересных каталитических превращений углеводородов.

Диссертация содержит очень большой обзор (86 стр.!) , занимающий треть объема. Вообще то, с точки зрения оппонента, это перебор, как и весь объем 250 страниц, что приемлемо для докторской, но не для кандидатской диссертации. Однако обзор написан творчески, хорошим языком, легко читается и дает четкое представление о том, что делается в этой области. К сожалению, на всем протяжении громадного обзора не приведено ни одной цифры, характеризующей расстояния до атомов азота (а здесь ведь донирование 2 или 3 электронов), углерода или до агостических атомов водорода.

Здесь сразу надо сделать важное замечание, что автор в диссертации имеет дело только с комплексами трехвалентных иттрия и лютеция, т.е. по существу с обычными d-элементами, в которых f-оболочки либо пустые (как у иттрия), либо полностью заняты (как у лютеция), и очень близки ковалентные радиусы (1.90 и 1.87 Å, соответственно) (все ковалентные радиусы взяты из статьи *Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. et al. // Dalton Trans. 2008. P. 2832*). Думаю, что осталась только привычка говорить о повышенной ионности связей в соединениях РЗЭ, хотя анализ длин даже одинарных связей металл-пиридиновый азот для иттрия и лютеция в диссертации показывает, что они заметно короче сумм ковалентных радиусов элементов, т.е. явно не ионные, да и нет какой-то особой склонности комплексов к ионизации. Скорее надо говорить о большом размере атомов металлов и наличии большого количества вакантных орбиталей, доступных для нуклеофилов. Кстати, не случайно в статье диссертанта в *New J.Chem.* с международным коллективом авторов, наряду с иттрием и лютецием рассматриваются комплексы четырехвалентного циркония.

Важно, что принадлежность производных иттрия и лютеция к комплексам d-элементов томопределяет их склонность к выполнению правила 18-электронного окружения, что приводит к возникновению кратных связей металл-азот или металл-кислород, а также к появлению дополнительных агостических взаимодействий с C-H связями лигандов. В частности, на стр.19 в обзоре указано наличие агостического взаимодействия с метилами трет-бутильной группы (в комплексе 29), которое сохраняется даже в растворе в дейтеробензоле.

Затрудняют же полное осуществление 18-электронного правила стерические эффекты из-за наличия объемистых алкильных заместителей. Но здесь также можно предполагать возникновение агостических взаимодействий с протонами метиленовой группы.

Переходя уже к «Обсуждению результатов», отметим удачное использование автором 1,4-диазидаиенов, как лигандов, способных к широкой модификации их электронного состояния при обработке щелочными металлами или сильными нуклеофилами типа бутиллития, как показано на схеме 75. Важно, что они могут быть пятиэлектронными донорами, как пентаметилциклопентадиенилы, к тому же, при наличии объемистых заместителей, занимать такое же пространство.

Так были получены дихлоридные комплексы иттрия и лютеция (стр.100), в которых одна из связей металл-азот (2.30 Å) существенно сокращена по сравнению с другой (2.45 Å), которая похожа на одинарную связь иттрий-кислород тетрагидрофурана (2.4 Å). Но удивительно, что никак не прокомментировано резкое (на 0.3 Å) укорочение связей иттрий-хлор (2.6 Å), что означает дополнительное участие НЭП при хлоре, обеспечивающее 18-электронное окружение металла.

Переход к ate-комплексу с ионом лития закономерно сделал сокращенными обе связи с азотами, не изменил связи с ТГФ и удлинил связи с хлорами. Но автор почему-то вместо такого анализа говорит только, что эти ковалентные связи металл-азот похожи на также ковалентные связи в других комплексах. Видно, что автор ковалентными называет сильно укороченные кратные связи, а одинарные связи называет координационными.

Далее диссертант заменил в комплексах иттрия и лютеция два атома хлора и одну молекулу ТГФ на два триметилсилилметиленовых лиганда с удивительно короткими связями M-C (2.4 Å для иттрия и 2.35 Å для лютеция) вместо ожидаемых 2.66 Å и 2.63 Å для суммы ковалентных радиусов. Автор опять это не анализирует, ограничиваясь отсылкой к работе Камерона 2003 года, где наблюдалась такая же картина. Но ведь мы лишились 6 электронов, которые подавали НЭП на двух атомах хлора и одной молекуле ТГФ, значит, чем-то вакантные орбитали надо занимать! При этом у автора есть данные ПМР о метиленовых протонах, сигнал от которых уехал в сильные поля к -0.53 м.д. для иттрия (есть щепление в дублет на иттрии 3.0 Гц), а для лютеция – в область -0.73 м.д. Такой сдвиг типичен для протонов, связанных с металлом. Но если осуществляются дополнительные агостические взаимодействия металлов с метиленовыми C-H связями, то тогда понятно и укорочение связей металл –углерод, и электронное насыщение металла.

Тут я должен сказать, что ровно такую же фразу я писал 3 года назад по поводу диалкильного комплекса амидопиридината лютеция, оппонируя в Нижнем Новгороде Карпову из той же команды...

Весьма неожиданным оказалось воздействие диметоксиэтана, который не просто вытеснил одну молекулу ТГФ, но и расщепился, генерировав мостиковую метокси-группу и метилвиниловый эфир, при этом отдав один атом водорода одной из алкильных групп, превратив ее в тетраметилсилан. Характеристики оставшейся алкильной группы не изменились ($Y-C$ 2.45 Å, сигналы от метиленовых протонов в ПМР -0.6, -0.5 м.д.). Самое же интересное здесь – дииттрийдиметоксидная группировка, в которой связи $Y-O$ укорочены до 2.22 Å по сравнению с бывшей одинарной связью иттрия с ТГФ (2.4 Å). Далее диссертант, указав, что фрагмент является абсолютно плоским, ограничивается констатацией, что такая картина наблюдается и в других метокси-мостиковых комплексах иттрия. Но ведь здесь и метильные углероды лежат в плоскости Y_2O_2 , и атомы иттрия сближены до 3.56 Å, фактически меньше суммы ковалентных радиусов! А это значит, что каждый метокси-мостик донирует не 3 электрона, как обычно, а 5, за счет участия еще одной НЭП, образуя между металлами дополнительные двухэлектронные трехцентровые связи и заполняя, в итоге, вакантные орбитали металла, в том числе обеспечивая связь $M-M$ между ионами иттрия с формально d^0 -электронной конфигурацией.

Хотя сам этот комплекс устойчив в отсутствие воздуха и влаги, он уже при комнатной температуре катализирует полимеризацию гас-лактида, за 10 минут достигая количественной конверсии при соотношении комплекс-лактил 1:500. К сожалению, эта реакция не упомянута в автореферате.

Следующей интересной находкой оказался дихлоридный комплекс иттрия с анион-радикальным лигандом, выделенный в виде ярко-красных кристаллов и дающий в толуоле септет дублетов в спектре ЭПР. Геометрические характеристики комплекса практически не отличаются от найденных в нерадикальных диазабутадиеновых комплексах. Жаль, что диалкильный комплекс на его основе получить не удалось.

Использование дианионного ен-диамидного лиганда позволило диссертанту получить нейтральный моноалкильный комплекс с двумя молекулами тетрагидрофурана, а также ate-диалкильный комплекс с катионом лития. В первом из них метиленовые протоны снова сигнализируют в ПМР-спектре при -0.78 м.д., но второй быстро разлагается с отщеплением тетраметилсилана.

Результаты РСА этих комплексов трактовались автором, как свидетельство участия двойной связи $C=C$ в π -координации с атомом иттрия в моноалкильном комплексе на расстояниях $Y-C$ 2.85 Å, хотя это на 0.2 Å больше суммы ковалентных радиусов (2.64 Å). При этом никак не отмечено укорочение связей $Y-N$ до 2.19 Å для данного 6-электронного донирования вместо 2.3 и 2.45 Å в предыдущих случаях 5-электронного донирования. Чуть более вероятна π -координация иттрия с $C=C$ в диалкильном комплексе на расстояниях $Y-C$ 2.72 Å, но расчетная оценка вклада донирования от $C=C$ на d -орбиталь иттрия 35 ккал/ моль представляется сильно завышенной, как и замечание, что «связывание в этих комплексах иттрия сильно ионное» (стр.139).

Очень интересным оказался гидридный комплекс, содержащий дианионный ен-диамидный лиганд и возникающий из моноалкильного комплекса при действии фенилсилана или молекулярного водорода. В обоих случаях в комплексе два атома иттрия связаны двумя гидридными мостиками и мостиковой молекулой тетрагидрофурана, а также у каждого атома иттрия есть терминальная молекула ТГФ.

Диссертант обращает внимание на укороченность расстояния Y-Y до 3.47 Å по сравнению с многими известными расстояниями порядка 3.6 Å для гидрид-мостиковых комплексов иттрия, объясняя это наличием мостиковой молекулы ТГФ. Однако связи атомов иттрия с этим мостиком очень ослаблены (Y-O 2.7 Å вместо обычных 2.35 Å), так что дело в двухэлектронных трехцентровых связях с гидридными мостиками, дающими вклад в прямое связывание Y-Y, которое зависит от электронных эффектов других лигандов.

Не останавливаясь на других синтетических достижениях диссертанта, кратко скажу о большой работе по изучению каталитических аспектов, прежде всего, о полимеризации изопрена. Выяснилось, что надо использовать трехкомпонентные системы, добавляя к комплексам иттрия или лютеция триизобутилат алюминия (триэтилалюминий не годится) и борат фенилдиметиламмония (тут важен возникающий фенилдиметиламин, влияющий на полидисперсность). К сожалению, нет никакой схемы катализа, объясняющей работу системы.

Более прозрачен ход реакций гидрофосфинирования олефинов, которое может быть проведено по стадиям с внедрением сначала одной молекулы олефина в связь P-H, затем второй такой же или другой. В итоге можно «одноршковым» методом получать фосфины с тремя разными заместителями. Естественно, что получаются продукты присоединения антмарковниковского присоединения.

Также очень привлекательны реакции гидроаминирования олефинов под действием пирролидона.

Поскольку диалкильные комплексы при действии тритильного катиона дают реакционноспособные катионные алкильные комплексы, они были использованы для гидроарилрования стиролов пиридином или гидробензилирования при действии 2,6-диметилпиридина.

Хотя диссертация написана хорошим языком и тщательно вычитана, есть опечатки типа «дианнионный» с двумя н (стр.98), «подход синтеза» (стр.99), классическая ошибка «ассиметричная» с двумя с и одним м (стр.100) и шепелявящая опечатка «атактитеская» (стр.117). Ну, понятно, что это лишь свидетельство тщательного чтения оппонентом.

В качестве же резюме я отмечу очень высокий экспериментальный уровень и осмысленность данной работы, выполненной в лучших традициях разубаевской горьковской школы, которые развиваются в команде А.А.Трифорова. **Диссертация Киселя А.А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны методы синтеза и установлено строение алкильных и гидридных комплексов иттрия и лютеция, содержащих диазидиновые лиганды, и изучены их каталитические реакции, на основании чего представленную диссертационную работу можно классифицировать как научное достижение в области неорганического и элементорганического синтеза.**

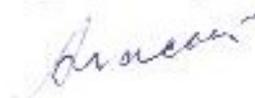
Нет никаких сомнений, что диссертация соответствует самым строгим требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки в ред. Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 N 842, а ее автор, Александр Андреевич Кисель, полностью достоин искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки)

Автореферат и опубликованные 4 статьи в международных журналах и 22 тезиса конференций исчерпывающе передают содержание диссертации.

Зав.лабораторией химии обменных кластеров Института общей и неорганической химии РАН

доктор химических наук, профессор

26 декабря 2017 г.

 Пасынский А.А.

119991 Ленинский пр.31 Москва

aapas@rambler.ru

8(495) 954-38-41

Институт общей и неорганической химии РАН

