

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**ЛАПШИНА ИВАНА ВАДИМОВИЧА**

**«Амидные комплексы Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов»,**  
представленную на соискание ученой степени

**кандидата химических наук**

по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки).

Соединения лантаноидов имеют блестящие перспективы применения во многих отраслях промышленности благодаря приемлемой доступности и относительно невысокой токсичности. Так, производные лантаноидов уже давно применяются в качестве катализаторов целой серии реакций используемых в тонком органическом синтезе, а также в нефтепереработке и в некоторых крупнотоннажных нефтехимических процессах. Расширение спектра химических реакций, катализируемых комплексами лантаноидов, является **актуальной научной задачей**, особенно важной для нашей страны, вследствие наличия больших запасов этих металлов на территории России.

Диссертационная работа И.В.Лапшина посвящена разработке эффективных катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования алкенов (как  $\alpha$ -олефинов, так и непредельных соединений с внутренними двойными углерод-углеродными связями) и ацетиленов на основе комплексов Yb(II), Sm(II) и их щелочноземельного аналога Ca(II). В ходе выполнения исследования предполагалось также подробно изучить последовательные процессы присоединения непредельных субстратов различной природы к  $RH_3$ . Ожидается, что эта работа может стать научной основой нового бесхлорного и природосберегающего метода синтеза первичных, вторичных и третичных органофосфинов.

В качестве целевых соединений для выполнения поставленных задач диссертант выбрал амиды Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами различного строения. При выборе объекта исследования предполагалось, что производные лантаноидов (II) и Ca (II), содержащие относительно лабильные связи металл-азот, способны легко подвергаться метатезису  $\sigma$ -связи с фосфинами и аминами, а также претерпевать внедрение ненасыщенных субстратов по связям M-P, M-N, что позволяет

использовать данные превращения в катализе гидрофосфинирования и гидроаминирования ненасыщенных субстратов. Помимо этого, принимался в расчет тот факт, что в отличие от производных переходных металлов Sm, Yb, Ca имеют одно устойчивое валентное состояние, что исключает возможность протекания побочных процессов, связанных с окислительным присоединением или восстановительным элиминированием. В ходе выполнения исследования гипотеза о применимости выбранного класса комплексов в качестве катализаторов гидрофункционализации полностью подтвердилась.

Структурно текст диссертации построен классическим образом и его основными частями являются Литературный обзор, Обсуждение результатов и Экспериментальная часть. Помимо этого, во введении была довольно четко обоснована актуальность работы и ее цель, а в завершении работы были сформулированы выводы, вытекающие из проведенного исследования.

Первая глава диссертации – **Литературный обзор** - посвящена анализу литературных данных по синтезу, строению, стабильности и реакционной способности комплексов тяжелых щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm), содержащих координированные карбеновые лиганды различных типов. Были рассмотрены циклопентадиенильные, галогенидные, амидные, боратные, алкоксидные, алкильные и алкинильные производные. Описание такого широкого набора комплексов является обоснованным и важным, учитывая особую роль лигандного окружения в стабилизации ионов РЗЭ. Высокая оксофильность, большие ионные радиусы РЗЭ, а также высокая реакционная способность их производных накладывают определенные ограничения на способы синтеза и типы применяемых карбеновых лигандов. В целом, можно согласиться, что в Литературном обзоре достаточно полно описаны те классы соединений, с которыми работал диссертант. Поскольку обзор хорошо написан, а сама его научная тема является вполне актуальной и интересной для специалистов, я бы рекомендовал после некоторой доработки опубликовать этот обзор в виде отдельной статьи.

Во второй главе диссертации – **Результаты и их обсуждение** – подробно описан ход работ и дана интерпретация полученным результатам. Основываясь на информации, изложенной в Литературном обзоре, диссертант сделал предположение о том, что от амидных производных двухвалентных лантаноидов и щелочноземельных элементов

можно ожидать интересных каталитических свойств в гидрофосфинировании ненасыщенных субстратов. В качестве объектов исследования из всей серии щелочноземельных металлов было решено рассмотреть производные кальция. Из серии двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) были выбраны два металла – Yb и Sm, заметно отличающиеся величинами ионных радиусов. Близость ионных радиусов Ca(II) и Yb(II), обуславливающая изоструктурность большинства их производных, также даёт возможность оценить влияние природы металла и его электронной структуры на каталитическую активность соответствующих производных, а также соотношение роли стерического и электронного факторов в определении каталитической активности.

Синтез искомым бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II), Ca(II), содержащих координированные карбеновые лиганды различной природы в диссертации описан достаточно основательно. Было выделено 16 комплексов содержащих 7 различных карбенов. Именно эти соединения и были протестированы в качестве катализаторов модельного процесса - гидрофосфинирования стирола фенилфосфином. Было показано, что наибольший интерес для дальнейшего исследования проявляют комплексы Sm(II), Yb(II) и Ca(II) на основе 1,3-диизопропилимидазол-2-илидена, 1,3-диметилимидазол-2-илиден и 1,3-димезитил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин-2-илидена. Показано, что отобранные комплексы катализируют не только гидрофосфинирование стирола, но также и гидрофосфинирование внутренних и терминальных алкенов фенилфосфином и дифенилфосфином. Подробно было исследовано присоединение  $\text{RN}_3$  к стиrolам, винилпиридину и фенилацетилену. Был подробно исследован постадийный ход гидрофосфинирования, в частности, с применением кинетических методов. На основе полученных данных были высказаны предположения относительно механизма гидрофосфинирования алкенов, катализируемых карбеновыми комплексами Sm, Yb и Ca.

Обсуждение результатов завершается описанием очень интересного исследования синтеза и каталитических свойств гетеролептических амидных комплексов Yb(II) и Ca(II) с пинцерным карбеновым лигандом, генерированным из хлорида 4,5-диметил-1,3-бис(2-пиридилметил)-1H-имидазолия. Во-первых, оказалось, что полученные пинцерные комплексы имеют необычное несимметричное строение с формальной деароматизацией одного пиридинового фрагмента лиганда, что подтверждается данными РСА и ЯМР. Во-вторых, выделенные в работе кальциевые и иттербиевые пинцерные комплексы демонстрируют прекрасную эффективность как в гидрофосфинировании, так и в гидроаминировании стиrolов, что позволило диссертанту осуществить tandemную

гидрофункционализацию 1,4-дивинилбензола с образованием аминифосфинов. Лично мне понравился эксперимент по гидрофосфинированию пара-дивинилбензола фенилфосфином, который привел к интересному макроциклическому дифосфину P47.

В третьей главе диссертации – **Экспериментальная часть** – достаточно подробно (насколько это позволяет формат диссертации) описаны детали проведенных экспериментов и приведена исчерпывающая аналитическая информация по поводу всех синтезированных соединений.

**Выводы работы** адекватно описывают приведенные экспериментальные результаты.

Список процитированной **Литературы** оформлен согласно требованиям ВАК.

Работа выполнена на самом высоком экспериментальном уровне с привлечением спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ , рентгеноструктурного анализа, а также кинетических исследований. **Приведенные публикации и автореферат полностью отражают основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений.**

На мой взгляд, диссертационная работа И.В.Лапшина лишена каких-то явных недостатков, о которых было бы необходимо сообщить в отзыве (опечатки в тексте и иногда некоторое не изящество формулировок – не в счет). На мой взгляд, открытым для обсуждения является только пункт **Перспективы**, введение которого в текст диссертации мне очень понравилось. Я бы дополнил план дальнейших исследований, предложенных диссертантом, решением следующих вопросов:

- каков механизм катализа гидрофосфинирования непредельных соединений карбенами без участия производных РЗЭ и кальция? Возможно, ответ на этот вопрос позволит как-то пересмотреть предполагаемый механизм реакций гидрофосфинирования алкенов, катализируемых производными  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_n$  ( $\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$ ), представленный на Схеме 4. Кстати, для подтверждения механизмов упомянутых процессов, а также в дополнение к проведенным кинетическим измерениям было бы уместно провести DFT-моделирование;
- можно ли применить разработанную схему гидрофосфинирования для осуществления энантиоселективного процесса?
- расширение исследования макроциклизации с образованием продуктов типа P47.

Таким образом, исследование, которое провел Лапшин Иван Вадимович на тему «Амидные комплексы Sm(II), Yb(II), Ca(II) с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов» **представляет собой завершенную научно-квалификационную работу**, в ходе выполнения которой были разработаны синтетические подходы к комплексам иттербия(II), самария(II) и кальция(II), содержащим N-карбеновые лиганды различного строения, а также были подробно исследованы их каталитические свойства в процессах гидрофосфинирования и гидроаминирования. **Практическая значимость проведенного исследования** заключается в создании нового и эффективного синтетического подхода к востребованным фосфинам и дифосфинам, в частности в разработке научных основ бесхлорного метода синтеза фосфинов. **Все исследования выполнены лично автором или при его непосредственном участии.** Диссертационное исследование по актуальности, новизне и практической значимости **полностью отвечает требованиям пп. 9 - 14** «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а его автор, **Лапшин Иван Вадимович**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки).

**Официальный оппонент:**

Нифантьев Илья Эдуардович, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Адрес: Российская Федерация, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;

Телефон: +7(985) 727-87-93;

e-mail: inif@org.chem.msu.ru;

Дата: «06» октября 2022 г.

Доктор химических наук,

Илья Эдуардович Нифантьев

Подпись руки Нифантьева Ильи Эдуардовича заверяю

Личную подпись

**ЗАВЕРЯЮ:**

Нач. отдела делопроизводства  
химического факультета МГУ



Ирионова Н.С.