

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).

В последнее время в области металлоорганической химии лантаноидов наблюдается существенный прогресс, связанный в первую очередь с их большими потенциальными возможностями в органическом синтезе, гомогенном катализе, а также в получении разнообразных функциональных материалов. Действительно, долгое время считалось, что лантаноиды, из-за незначительного вклада $4f$ -орбиталей во взаимодействие с орбиталями лигандов и из-за высокой электроположительности самого лантаноида, в отличие от d -переходных металлов, мало подходят для образования комплексов с неопределенными соединениями, аренами, водородом, другими лигандами и, поэтому, будут иметь значительно меньшее практическое применение. Последующее развитие органической химии лантаноидов показало, что это не так. Так, гидридные и амидные комплексы лантаноидов обнаружили легкость протекания реакций метатезиса σ -связей и внедрения по связи Ln-H кратных связей углерод-углерод, углерод-азот, углерод-кислород, что и определило их судьбу как эффективных катализаторов в ряде процессов, например, таких как гидрирование, полимеризация, гидросилилирование, гидроаминирование, гидрофосфинирование и некоторых других. Отметим также и другие преимущества редко- и щелочноземельных металлов, такие как нетоксичность, широкая распространенность в земной коре, относительно низкие цены и ряд других преимуществ. Поэтому дальнейшее изучение синтеза и строения перспективных, с точки зрения катализа, новых комплексов на основе лантаноидов можно считать **современным направлением** металлоорганической химии. Конечно, важнейшими факторами, оказывающими решающее влияние на каталитическую активность металлокомплексных соединений являются электронные и стерические свойства лигандов, связанных с металлоцентром. В качестве таких уникальных лигандов могут выступать N-гетероциклические карбены (NHC), обладающие высокой донорностью и, как следствие этого, уникальной каталитической активностью. Понятно, что объединение уникальных свойств редко- и щелочноземельных металлов с упомянутыми преимуществами карбеновых лигандов, может быть перспективным направлением использования их в металлокомплексном катализе. Представленное диссертационное исследование как раз и

направлено на синтез, изучение строения и каталитической активности новых амидных комплексов двухвалентных лантаноидов и щелочноземельных металлов с карбеновыми лигандами в межмолекулярной реакции гидрофосфинирования и на исследование их активности в ряде значимых каталитических процессов. Если учесть, что проблема создания фосфоруглеродной связи является фундаментальной задачей фосфорорганической химии, то можно сказать, что диссертационное исследование Лапшина И.В. является **актуальным** и имеющим важное **практическое значение**.

Представленная диссертация построена по классической схеме и включает достаточно объемное Введение (9 стр.), где четко обозначены актуальность проблемы, цели работы, объекты исследования, научная новизна и практическая значимость, сформулирован личный вклад соискателя и ряд других данных, дающих полное представление об области и конкретных направлениях последующих исследований Лапшина И.В. Далее следует литературный обзор, обсуждение собственных результатов (глава II: Результаты и их обсуждение), экспериментальная часть, выводы, приложения и список цитируемой литературы. В целом, для экспериментальных работ, выполненных в области элементоорганической химии, такую структуру диссертации можно считать оптимальной.

Литературный обзор достаточно объёмен (почти 46 стр.) и логично начинается с анализа литературных данных по синтезу, строению, стабильности и реакционной способности комплексов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) и двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm), содержащих координированные карбеновые лиганды различных типов. Рассматриваемые соединения включают циклопентадиенильные, галогенидные, амидные, боратные, алкоксидные, алкильные и алкинильные производные. Действительно, изучение различных типов координационных соединений щелочноземельных металлов и РЗЭ указывает на особую роль лигандного окружения в стабилизации их ионов. Отметим, что интерес к этим структурам особенно проявился в последние 20 лет, что связано с открытием новых, оригинальных каталитических возможностей этих соединений. Эти достоинства упомянутых комплексов лантаноидов конкретно рассмотрены на примере их каталитической активности в превращениях ряда непредельных соединений (полимеризация, гидроаминирование, гидрофосфинирование, реакции внедрения и др.). Именно на примере особых каталитических свойств лантаноидов можно оценить прогресс в химии редкоземельных элементов, что и удалось сделать соискателю. Так, он правильно сгруппировал литературные данные и четко обозначил как особенности синтеза, так и каталитические особенности таких структур. В целом следует отметить, что литературный

обзор написан хорошим научным языком, дает ясное представление об успехах и проблемах в этой области, включает достаточное количество литературных ссылок (около 60), удачно иллюстрирован и подготавливает читателя к последующему обсуждению полученных соискателем собственных экспериментальных результатов.

Обсуждение собственных экспериментальных результатов логично начинается с синтеза и исследования строения бис(амидных) комплексов Sm(II), Yb(II) и Ca(II), содержащих координированные карбеновые лиганды (Глава II). При этом из серии щелочноземельных металлов были рассмотрены амидные производные кальция, содержащие координированные 1,3-диизопропилимидазол-2-илиден или 1,3-диметилимидазол-2-илиден, а из серии двухвалентных лантаноидов (Yb, Eu, Sm) логично были выбраны два металла – Yb(II) и Sm(II), заметно отличающиеся величинами ионных радиусов. Важно, что строение полученных комплексов надежно подтверждено данными рентгеноструктурного анализа и такой прием позволил далее оценить влияние природы металла и его электронной структуры на каталитическую активность соответствующих производных, а также на соотношение роли стерического и электронного факторов в определении каталитической активности. Пожалуй, главной частью диссертационного исследования Лапшина И.В. явилось создание эффективных катализаторов гидрофосфинирования непредельных соединений (главным образом на примере стирола, дивинилбензола и 2-винилпиридина), что привело к селективному получению труднодоступных первичных, вторичных и третичных фосфинов. На мой взгляд, самая интересная часть исследований Лапшина И.В. это Глава 2.3.3 (стр. 91) диссертации, посвященная изучению механизма реакции присоединения RN_3 к непредельным соединениям, катализируемой комплексом L^6Sm , который оказался наиболее удобным для проведения кинетических исследований, особенно при изучении реакции присоединения RN_3 к стиrolу. Так, на основе кинетических закономерностей была представлена общая схема реакций гидрофосфинирования алкенов (схема 4 на стр. 97), катализируемых производными $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{NHC})_n$ (где $\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$) и сделан важный вывод о том, что стадией, определяющей скорость реакции, является внедрение двойной связи алкена по связи металл-фосфор. С учетом приведенных кинетических данных эту схему можно считать достоверной.

В экспериментальной части диссертации (Глава III) приведены все необходимые данные для синтеза полученных соединений, так что они могут быть надежно воспроизведены, а также описаны физико-химические методы, примененные при выполнении данного исследования.

Работа выполнена на самом высоком экспериментальном уровне с привлечением современных инструментальных методов исследования, например, различных вариантов спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , рентгеноструктурного анализа. Выводы логично вытекают из представленных результатов работы, а **приведенные публикации и автореферат полностью отражают основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений.**

Рецензируемая работа лишена серьезных недостатков. Тем не менее, можно сделать ряд критических замечаний, не носящих принципиального характера. Так, не совсем понятно, почему комплексы L^5M , в отличие от комплексов L^{1-4}M ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}$) и $\text{L}^{6,7}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Ca}$), оказались «совершенно инертны» в реакциях присоединения RN_3 к стиrolу (стр. 12 автореферата), тем более, что лиганд L^5 структурно схож, например, с лигандом L^1 . На стр.13 автореферата в выражении «позволяют достигать скоростей», видимо, пропущено слово «высоких». В тексте диссертации и в автореферате не очень понятно почему реакции гидрофосфинирования непредельных соединений названы «межмолекулярные» (стр.11 автореферата и стр. 70 диссертации) и что значит в данном случае выражение, что промышленные методы ... основаны на «стехиометрических» реакциях (стр. 4 автореферата и стр. 7 диссертации). В экспериментальной части диссертации имеются неудачные, на мой взгляд, выражения: «удалены на вакуум» (лучше «удалены в вакууме»), «динамический вакуум». Методика кристаллизации при -30°C и последующая промывка «холодным толуолом» требует уточнения: видимо сначала нагревали, а затем охлаждали до -30°C ? Замечание к сушке кристаллов: если уж указали время сушки, то укажите, хотя бы примерно, в каком вакууме сушили. Вывод 1 в диссертации, как самый важный, лучше было бы написать в общем виде, как относящийся ко всей работе и, вообще, выводы лучше описать как умозаключения, а не как этапы проделанной работы. Приведенные замечания не умаляют существа большой проделанной работы и носят рекомендательный характер.

Общий вывод по работе ясен. Проведенное исследование на тему «Амидные комплексы $\text{Sm}(\text{II})$, $\text{Yb}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$ с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов» представляет собой **завершенную научно-квалификационную работу**, где разработаны подходы к получению ряда комплексов иттербия(II), самария(II) и кальция, содержащих амидинатные лиганды, и исследованы их принципиально важные химические свойства. **Практическая значимость** проведенного исследования заключается в том, что предложенные

комплексы являются эффективными катализаторами гидрофосфинирования стиролов и непредельных органических соединений. На их основе получены труднодоступные несимметричные третичные фосфины, содержащие различные заместители при атоме фосфора. При этом важно, что установлены кинетические и термодинамические параметры ряда превращений, катализируемых этими комплексами. **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:

Грачев Михаил Константинович, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии Института биологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Адрес: Российская Федерация, 119991, Москва, Малая Пироговская ул., д.1, стр.1, ГСП-1;

Телефон: +7(495) 683-16-07;

e-mail: mkgrachev@yandex.ru;

Дата: «03» октября 2022 г.

Доктор химических наук, профессор

Михаил Константинович Грачев

Подпись руки проф., д.х.н., заведующего кафедрой органической химии Института биологии и химии МПГУ Грачева Михаила Константиновича заверяю.....

