

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»,
доктор физико-математических наук,
доцент



М.В. Иванченко

«03» октября 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации 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

Органические фосфины являются ценными продуктами органического синтеза, широко применяемыми в нефтехимической промышленности, химии лекарственных препаратов, а также металлокомплексном катализе. Разработка эффективных методов получения данного класса соединений является важной и актуальной задачей, решение которой необходимо как для оптимизации подходов к синтезу известных фосфорорганических соединений с целью снижения количества токсичных отходов производства, так и для получения новых веществ, обладающих ценными свойствами. Перспективным методом решения обозначенной задачи является проведение реакции гидрофосфинирования ненасыщенных субстратов в присутствии металлокомплексных катализаторов.

Важным классом соединений, все чаще и чаще применяемым в металлокомплексном катализе, являются комплексы с N-гетероциклическими карбенами. Высокая донирующая способность

карбенового лиганда приводит к высокой каталитической активности соответствующих металлокомплексов в широком спектре каталитических процессов, в том числе и реакциях гидрофосфинирования. Особый интерес в этом плане представляют карбеновые производные редкоземельных и щелочноземельных металлов, которые по сравнению с соответствующими производными d-элементов являются относительно малоизученными.

Работа Лапшина И.В. посвящена разработке новых синтетических подходов к получению карбеновых комплексов самария, кальция и иттербия, и разработке на их основе эффективных каталитических систем для реакций гидрофосфинирования.

Диссертационная работа построена по классической схеме, изложена на 201 странице машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов и экспериментальной части с описанием методик проведенных экспериментов. После нее следует заключение, содержащее выводы и обсуждение перспективы дальнейших исследования в этой области, а также приложение с описанием кристаллографических данных рентгеноструктурных элементов, список сокращений и список цитируемых литературных источников, включающих 258 ссылок.

В литературном обзоре подробно проанализированы основные направления работ в области химии карбеновых комплексов и отмечен интерес исследователей к получению комплексов с наиболее донорными лигандами. В обзоре детально рассмотрены достижения в области химии производных щелочноземельных металлов и двухвалентных лантаноидов, приведены схемы реакций их получения и основные свойства. Следует отметить детальное сравнение структурных параметров описываемых соединений. Наряду с этим в обзоре отражены сведения о практическом применении рассматриваемых комплексов в катализе процессов органического синтеза, а также их люминисцентные свойства. Присутствие в литературном обзоре ссылок на работы, опубликованные в последние несколько лет, свидетельствует об осведомленности диссертанта о наиболее актуальных направлениях исследований в рассматриваемой области.

Глава II диссертации состоит из трех частей, в которых соответственно описаны разработанные методы синтеза новых соединений и их

каталитическая активность в реакциях гидрофосфинирования непредельных соединений органическими фосфинами и дифосфинами, а также неорганическим фосфином - PH_3 .

На основании анализа литературных данных диссертантом был выбран ряд карбеновых лигандов, наиболее перспективных для получения комплексов, потенциально обладающих каталитической активностью, и проведен их синтез по общепринятым методикам. Полученные лиганды были использованы в синтезе новых комплексов $\text{Sm}(\text{II})$, $\text{Yb}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, содержащих карбеновые и (триметилсилил)амидные лиганды. Диссертантом показано, что в случае использования объемных карбеновых лигандов образуются лишь монокарбеновые комплексы, тогда как использование карбенов с менее объемными заместителями при атомах азота позволяет получать бискарбеновые аддукты.

Практически все впервые полученные соединения были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Автором детально обсуждаются особенности строения комплексов и их связь со стерической загруженностью лиганда. На основании проведенного рентгеноструктурного анализа сделаны выводы о закономерном увеличении расстояний между атомом металла и лигандами с ростом объема заместителя при атомах азота карбенового лиганда.

Наиболее интересным аспектом работы является установленная возможность полученных соединений выступать в качестве катализаторов реакции гидрофосфинирования. Примечательно, что в ряде случаев эффективное протекание процесса наблюдается даже при введении комплекса в количестве 0,4 мольных процента, что значительно превосходит эффективность ранее предложенных систем.

Важным моментом работы является возможность проведения реакции с участием широкого круга первичных и вторичных фосфинов, а также простейшего неорганического фосфина – PH_3 . Исследованию реакций с его использованием посвящен значительный объем диссертации. Диссертантом была разработана оригинальная лабораторная установка для проведения экспериментов с достаточно токсичным и опасным соединением, позволившая получить интересные с практической точки зрения результаты. Было показано, что в зависимости от условий протекания реакции могут

быть успешно получены первичные, симметричные вторичные и третичные алкилфосфины, а также несимметричные вторичные алкилфосфины, содержащие два различных заместителя при атоме фосфора.

Важным фундаментальным аспектом работы являются проведенные кинетические исследования и установленные закономерности реакции присоединения PH_3 к стиrolу. Показано, что стадией, определяющей скорость реакции, является внедрение двойной связи алкена по связи металл-фосфор, установлено кинетическое уравнение реакции и предложен наиболее вероятный механизм ее протекания.

В ходе выполнения диссертационного исследования диссертантом были успешно решены следующие научные задачи: разработаны эффективные методы синтеза трех- и четырёхкоординационных бис(амидных) комплексов Sm, Yb, Ca, а также гетеролептических амидных комплексов перечисленных металлов; продемонстрировано, что полученные комплексы являются эффективными и селективными катализаторами реакций межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов; разработан бесхлорный каталитический метод синтеза органических фосфинов, основанный на селективной реакции гидрофосфинирования алкенов PH_3 .

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов исследования: спектроскопии ЯМР на разных ядрах, ИК-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа, что подтверждает достоверность полученных результатов. Вместе с тем внимательное прочтение работы вызывает ряд вопросов и замечаний.

1. Из диссертации не ясно, откуда взяты схемы 1 и 2 в литературном обзоре: являются ли они оригинальными, или взяты из литературных источников. В первом случае следовало привести базу данных, по которой проводился поиск публикаций или структур, а во втором - ссылку на источники.

2. По ходу диссертации наблюдается путаница между понятиями выхода продуктов и конверсии субстрата, которые совпадают лишь при полном отсутствии побочных процессов. Так, в заголовке таблицы 4 на с. 75 стоит слово «выход», а на с. 76 со ссылкой на эту же таблицу диссертант пишет про «количественную конверсию». При этом, исходя из фразы на с.

153, «конверсию определяли путем интегрирования сигналов исходных субстратов и сигналов продуктов реакций присоединения в ^1H и $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах». Данная формулировка не раскрывает алгоритм расчета этой величины. Согласно классическим методикам определения конверсии и выхода, в ЯМР ампуле должен присутствовать инертный компонент, сигнал которого используется для нормировки.

3. Несмотря на то, что исследованию механизма каталитического процесса посвящен целый раздел диссертации, последний представлен лишь в общем виде на с. 97. При этом структура истинного катализатора процесса так и осталась не раскрытой. Из текста диссертации не ясно, предпринимались ли попытки выделить катализатор после реакции, чтобы установить его строение и возможность повторного использования. Возможно, для получения ответа на вопрос о механизме, диссертанту стоило провести квантово-химическое моделирование отдельных стадий каталитического цикла.

4. Несмотря на обилие интересных и практически значимых результатов, в работе отсутствует заключение о том, какая из предложенных систем является наиболее оптимальной, как с точки зрения выхода целевых продуктов, так и с точки зрения простоты работы, стоимости и эффективности. К сожалению, о возможности масштабирования описанных экспериментов с целью препаративного получения различных фосфинов кратко указано лишь в экспериментальной части работы, где приводится информация о получении фосфина P30 в количестве примерно 1,5 грамм, однако при этом не указана подробная методика выделения и очистки от катализатора. Из текста диссертации не понятно, возможно ли эффективное проведение препаративных синтезов других описанных продуктов.

5. К замечаниям по оформлению работы следует отнести неудачное обозначение комплексов, когда вместо формулы лиганда диссертант использует номер соединения. В этом плане записи типа $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2(2)$ (с. 24, где (2) – это сокращенная запись лиганда, а не номер соединения) несколько сбивают с толку. Для сокращенной записи лигандов логичнее использовать буквенные сокращения. Нумерация схем в главе 2 начинается с единицы, в диссертации присутствуют две таблицы 16 на с. 129 и 131, список литературы оформлен не по ГОСТ Р 7.0.100-2018. Также следует отметить

ряд неудачных фраз типа «кристаллические образцы... были получены кристаллизацией» (с. 23), «режим координации» (с. 27), «изогнутой геометрии лигандного окружения» (с. 41) и ряд других. Также присутствует ряд опечаток в тексте и формулах, которых, в целом, не много.

Вместе с тем указанные замечания носят рекомендательный характер и ни в коей мере не снижают общее положительное впечатление от работы и достоверность сделанных по ее результатам выводов.

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в международных рецензируемых журналах, реферируемых базами данных Web of Science и Scopus, и неоднократно обсуждались на международных научных мероприятиях по профилю диссертации. Автореферат работы и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Результаты работы представляют интерес для исследователей, работающих в областях химии элементоорганических соединений, органического синтеза и катализа, их можно рекомендовать для использования в ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и других ведущих научных центрах.

По объёму выполненного синтетического эксперимента, качеству полученных экспериментальных данных, весомости и значимости для науки и практики, перед нами отличная современная диссертационная работа в области химии комплексов с гетероциклическими карбеновыми лигандами с серьёзным научным и практическим выходом.


Таким образом, диссертационная работа Лапшина И.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение важной для области химии элементоорганических соединений проблемы разработки новых методов получения фосфинов с использованием каталитических систем на основе карбеновых комплексов кальция, самария и иттербия.

Диссертационная работа Лапшина И.В., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. химия элементоорганических соединений, несомненно, соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г.

№ 842 в действующей редакции), отвечает паспорту специальности: 1.4.8 химия элементоорганических соединений (п. 1-3, 7). Лапшин И.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа обсуждена, и отзыв утвержден на заседании кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (протокол № 2 от 30 сентября 2022 г.).

Отзыв составили:

Профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ННГУ им. Н.И.Лобачевского
доктор химических наук  Иван Дмитриевич Гришин

Профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета ННГУ им. Н.И.Лобачевского
доктор химических наук, профессор



Александр Николаевич Артемов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Почтовый адрес: 603022, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

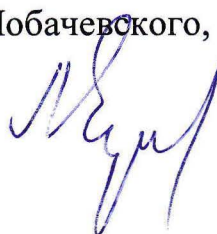
тел.: +7 (831) 462-30-90, E-mail: unn@unn.ru

E-mail составителей отзыва: grishin_i@ichem.unn.ru; artemov@chem.unn.ru

Дата: 03.10.2022

Подпись Гришина И.Д. заверяю

Ученый секретарь совета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
кандидат социологических наук



Л.Ю. Черноморская