

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Фаюми Ахмада «Синтез, строение и свойства металлоорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с пинцерными лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – Органическая химия

Диссертационная работа Фаюми Ахмада выполнена в области органической химии и химии координационных соединений редкоземельных металлов (РЗМ). В ней осуществлен синтез большого числа органических соединений, которые далее использованы как лиганды или предшественники лигандов для получения комплексов РЗМ с ними. Следует отметить, что как в части синтеза органических соединений, так и в части синтеза комплексов, автором использованы соединения, которые в полной мере могут быть названы металлоорганическими по признаку наличия связи металл-углерод. Кроме того, сами финальные комплексы РЗМ также являются металлоорганическими соединениями. Поэтому отнесение материала диссертации к двум специальностям имеет обоснование, а сама диссертационная работа действительно соответствует пунктам 1, 2, и 6 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и пунктам 1 и 2 специальности 02.00.03 – органическая химия.

Цель работы Фаюми Ахмада состоит в синтезе, исследовании строения, реакционной способности и люминесцентных свойств комплексов редкоземельных металлов, содержащих пинцерные лиганды различной природы. Для достижения этой цели автор решает ряд задач, которые можно разделить на три части, из которых две – синтетические, а одна – исследование свойств новых соединений.

Синтетические задачи – 1) разработка методов и методик синтеза новых органических соединений – производных дифенилметана, тиофена, пиридина и карбазола, способных выступать пинцерными лигандами или являться их предшественниками; 2) разработка методов синтеза комплексов РЗМ с полученными органическими соединениями или их депротонированными формами в качестве лигандов. Вторая задача потребовала также разработки методик депротонирования имеющегося арсенала органических соединений и получения соответствующих металлоорганических производных щелочных металлов.

Задача исследования свойств также может быть разделена на 2 части: 1) изучение каталитической активности комплексов в реакциях гидросилилирования непредельных

углеводородов и полимеризации изопрена; 2) изучение люминесцентных свойств комплексов РЗМ с нейтральными пинцерными лигандами.

Актуальность данной работы обусловлена тем, что всесторонне изученные комплексы d-металлов с пинцерными лигандами показали высокую активность в качестве гомогенных катализаторов многих процессов органической химии, но подобные комплексы РЗМ исследованы недостаточно, а от них можно ожидать не менее, а скорее даже более интересных каталитических свойств. Поэтому получение фундаментальной информации о методах синтеза, строении и свойствах таких объектов является актуальной задачей, на решение которой направлена данная диссертационная работа.

Научная новизна работы Фаюми Ахмада очевидна. Им разработаны методы синтеза представительного набора новых функциональных производных дифенилметана, карбазола, пиридина и тиофена, способные выступать в качестве лигандов по отношению к ионам РЗМ. Разработаны методы их металлирования щелочными металлами и разработаны методы синтеза новых координационных соединений РЗМ с использованием реакций кислотно-основного типа. Кроме того, установлено, что лиганды типа бис(имидазол)пиридинов способны координироваться к ионам РЗМ в нейтральном виде. Для ряда соединений изучены люминесцентные свойства. Показана каталитическая активность некоторых соединений в полимеризации изопрена и гидросилилирования непредельных углеводородов. Последнее, следует отметить, определяет и **существенную практическую значимость** данной работы.

В диссертации Фаюми Ахмад подробно и грамотно обсуждает строение новых соединений и результаты исследования свойств. Все данные подтверждены современными физическими методами – РСА, ЯМР, ИК, масс-спектрометрия, гелипроникающая хроматография и др. Это убеждает в **достоверности** результатов и демонстрирует квалификацию автора работы.

Основные результаты работы опубликованы в двух статьях в международных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, и апробированы на 10 конференциях российского и международного уровня. **Это подтверждает соответствие уровня полученных результатов передовому уровню мировой науки.**

Диссертация Фаюми Ахмада изложена на 125 страницах, содержит 3 таблицы, 41 схему и 24 рисунка. Она построена по традиционной для ИМХ РАН схеме: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы и список использованной литературы из 160 наименований.

Обзор литературы сфокусирован на рассмотрении комплексов РЗМ с двумя типами пинцерных лигандов – углерод- и азотцентрированными. Такие объекты составляют практически весь список лигандов, использованных автором. Это в целом, оправдано, хотя в работе имеются также лиганды на основе тиофена, которые получаются S-центрированными. Наверное, следовало бы немного внимания уделить и таким лигандам, а не только соединениям, содержащим серу как боковой донорный атом. Это **первое** небольшое **замечание** по работе. Обзор достаточно полон и базируется почти полностью на литературе XXI века. Это большой плюс, так как позволяет увидеть основные тенденции современной химии этой области, лучше понять и оценить новизну и практическую значимость диссертационного материала. Однако в завершении обзора хотелось бы видеть некоторое резюме, в котором автор изложил бы своё видение ситуации и места своего исследования в общей логической цепи таковых в мире. Этого, к сожалению, не сделано. Это **второе замечание** по диссертации.

Глава «Результаты и их обсуждение» опирается на «экспериментальную часть», идущую за ней. Поэтому я сначала прокомментирую экспериментальную часть.

Синтетические эксперименты выполнены на хорошем профессиональном уровне. Методики экспериментов описаны достаточно подробно. Приведены все необходимые для «паспортизации» полученных веществ данные анализа и спектров. Соединения РЗМ, причем как исходные, так и финальные, являются очень чувствительными к кислороду и влаге. То, что автору удалось выполнить работу с такими сложными объектами, используя вакуумную технику работы и аппаратуру Шленка, свидетельствует о высокой квалификации его как синтетика. Все соединения, полученные в диссертационной работе, надежно охарактеризованы, но не хватает, на мой взгляд табулированных основных параметров проведения рентгенодифракционных экспериментов и полученных структур. Вся эта информация имеется в тексте диссертации, но удобнее для сравнения иметь все численные значения собранными в таблице(ах). Это моё **третье замечание**.

В главе «Результаты и их обсуждение» автор подробно излагает и проводит анализ полученных результатов. Это изложено грамотно, логично и последовательно.

Для получения органических соединений диссертантом использован представительный набор современных синтетических подходов и методов, основанных на разных вариантах кросс-сочетания с участием палладиевых катализаторов. Интересен также вариант металлирования производных дифенилметана с использованием основания Лохмана-Шлоссера. Насколько мне известно, ранее сообщалось, что это основание плохо

депротонирует нефункционализированный *трет*-бутил-замещенный дифенилметан, поэтому для металлизации последнего использовался бутилнатрий, что несколько усложняло процедуру. Разработанные диссертантом методики синтеза лигандов, несомненно, будут интересны большому числу химиков, работающих в области координационных соединений различных металлов с пинцерными лигандами.

Жаль, что раздел, посвященный металлизированным щелочными металлами лигандам, не завершился их использованием для синтеза комплексов лантаноидов. В диссертации упоминается лишь, что реакции «были исследованы обменные реакции 1К с безводным LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$) в растворе ТГФ. Во всех случаях о прохождении реакций свидетельствовало выпадение осадка KCl , однако выделить какие-либо индивидуальные продукты из реакционных смесей не удалось». Отрицательный результат, конечно, несколько разочаровывает, но такова Природа, тут ничего не поделаешь. Но отрицательный результат означает, что происходит или происходят другие процессы. В диссертационной работе, наверное, надо было сообщить всё-таки, какие-то наблюдения и хотя бы косвенные результаты, позволяющие понять, что же происходит, почему не образуются целевые комплексы. Иначе, что означает словосочетание «исследованы реакции»? Просто смешали реагенты? Едва ли это можно назвать исследованием. Это **четвертое замечание.**

Невозможность реализации реакций обмена, конечно, несколько сузили ряд РЗМ, но тем не менее, ряд интересных координационных соединений лантаноидов был получен. Для их синтеза использованы два варианта синтеза: первый – реакции кислотно-основного типа, заключающиеся во взаимодействии достаточно кислых лигандов с основаниями – алкильными комплексами лантаноидов; второй – реакции нейтральных пинцерных лигандов с солями лантаноидов, имеющих слабокоординирующие анионы.

Для новых комплексов Sc и Y, синтезированных в рамках первого подхода, изучена каталитическая активность в реакциях полимеризации изопрена. Результаты этого раздела нельзя назвать многообещающими, хотя некоторые закономерности оказались выявлены. Гораздо интереснее получились результаты при тестировании алкильных комплексов скандия и иттрия с пинцерными лигандами в реакциях гидросилилирования непредельных углеводородов. Диссертантом было установлено, что они являются эффективными катализаторами гидросилилирования терминальных алкенов (нон-1-ен, стирол) и ацетиленов (гекс-1-ин, фенилацетилен) фенилсиланом. При этом была продемонстрирована высокая региоселективность в гидросилилировании нон-1-ена и

стирола фенилсиланом, позволяющая получать продукты присоединения либо против правила, либо по правилу Марковникова.

В целом, работа Фаюми Ахмада оставляет хорошее впечатление по своей внутренней логике и грамотному анализу результатов. Выводы, сделанные в работе обоснованы. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Нет сомнения, что автор этой работы показал себя квалифицированным химиком, специалистом в области органической и элементоорганической химии.

При прочтении диссертации у меня возникли некоторые замечания, связанные с некорректным использованием терминов, откровенными ошибками в написании слов и формул, но я не хочу заострять на этом внимание, хотя сообщу об одном казусе, демонстрирующем сложность и многогранность русского языка, а потому необходимость правильно использовать, корректно писать и употреблять термины: когда мы говорим о специфическом взаимодействии между π -системами, это – «стэкинг» (от англ. «stacking»), но в некоторых источниках можно найти вариант написания «стекинг». Это слово попало в русский язык как транслитерация другого английского слова – «staking», и означает оно процесс хранения средств в криптовалютном кошельке. Диссертант на стр. 84 предлагает ещё один вариант написания – « π -стэйкинг». Как ни странно, всезнающий Google находит и этот вариант, давая пояснение: «стэйкинг — это как-бы псевдо-тезаврация». Не думаю, что диссертант именно это имел в виду, описывая структуру соединения **10**. Это последнее моё замечание, пятое.

Сделанные диссертанту замечания не имеют настолько принципиального значения, чтобы повлиять на позитивную оценку данной работы. Еще раз хочу отметить, что автором выполнена хорошая работа, результаты которой вносят существенный вклад в развитие химии координационных соединений редкоземельных металлов, а также химии органических соединений, могущих выступать пинцерными лигандами. Уровень диссертационной работы Фаюми Ахмада соответствует современному мировому, а качество представления и обсуждения результатов подтверждает его квалификацию зрелого химика-исследователя.

Представленные в диссертации результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике таких организаций, как: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Южный федеральный университет (Ростов/Таганрог) и других.

Таким образом, считаю, что по своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), а ее автор, Фаюми Ахмад, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – Органическая химия.

Конченко Сергей Николаевич
д.х.н. (02.00.01. – неорганическая химия)
главный научный сотрудник
Лаборатории полиядерных
металл-органических соединений
ИНХ СО РАН
konch@niic.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
Телефон: (383) 330-94-90

Подпись С.Н. Конченко заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.
15 июня 2021 г.



О.А. Герасько