

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
**Фаюми Ахмада, “СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ
КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С
ПИНЦЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ”,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальностям: 02.00.08 – химия элементоорганических
соединений и 02.00.03 – органическая химия

Диссертационное исследование А. Фаюми посвящено синтезу новых анионных пинцерных лигандов на основе дифенилметана, бензола, карбазола, с имидазолильными заместителями, анионных пинцерных лигандов на основе дифенилметана содержащих PPh_2 -, $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ - и $\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ -донорные группы, а также нейтральных пинцерных лигандов на основе пиридина и тиофена с имидазолильными заместителями. В диссертации рассмотрены различные пути получения с использованием таких лигандов металлоорганических и координационных соединений редкоземельных элементов: реакция металлирования метиленовой группы дифенилметанового фрагмента под действием алкильных производных РЗЭ, а также реакцией обмена с предварительно полученными калиевыми солями соответствующих лигандов. В диссертационной работе также исследовано применение полученных комплексов РЗЭ для формирования каталитических систем полимеризации изопрена.

Актуальность темы исследования обусловлена, в первую очередь, тем обстоятельством, что металлогорганические соединения редкоземельных металлов находят широкое применение в качестве эффективных реагентов и/или катализаторов в реакциях активации С–Н связи, полимеризации непредельных соединений, реакциях образования связей С–Е ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{N}, \text{O}$). Полидентатные лиганды различной природы получили широкое распространение в металлогорганической химии редкоземельных металлов. Особое место среди таких полидентатных лигандов занимают пинцерные, для которых характерна тридентатная координация с ионами

металла, что обеспечивает кинетическую стабильность образующихся комплексов. Несмотря на широкое использование таких лигандов в комплексах металлов d-ряда, их применение в комплексах 4-f элементов остается пока мало исследованным.

Несомнена и *практическая значимость* диссертационной работы. Автором разработаны методы синтеза широкого ряда новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные группы, а также синтеза дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими группами $P(O)Ph_2$ и $P(S)Ph_2$. Автором разработаны методы получения металлоганических и координационных соединений редкоземельных и щелочных металлов сmonoанионными и нейтральными пинцерными лигандами. Легкость модификации электронных и стерических свойств пинцерных лигандов путем варьирования природы центрального атома, связанного с металлоцентром, модификации природы донорных групп, длины и конформационной жесткости линкера между координационными сайтами открывают широкие возможности практического применения таких лигандов. Варьирование этих параметров позволяет в широких пределах изменять геометрию и электронное строение металлокомплекса, тем самым модифицируя его реакционную способность.

Не вызывает сомнений *научная новизна* представленного диссертационного исследования. Автором получены редкие примеры пинцерных комплексов на основе имидазолил-замещенного дифенилметана, гетеролигандных алкильных комплексов Ln^{3+} (III). Автором установлено, что алкильные комплексы $\{[4-tBu-2-(C_3H_2N_2Me-1)C_6H_3]_2CH\}Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)_n$ являются эффективными катализаторами реакций гидросилирования терминальных алkenов и ацетиленов. Впервые синтезирована и структурно охарактеризована серия перхлоратов Ln^{3+} $[Ln\{2,6-(C_3H_2N_2Me-1)_2C_5H_3N\}_3](ClO_4)_3$ ($Ln = Eu, Tb, Dy, Er, Yb$), содержащих три нейтральных пинцерных бис(имидазолил)пиридиновых лиганда. Продемонстрировано, что введение бис(имидазолил)пиридиновых лигандов в координационную сферу ионов Ln^{3+} позволяет сенсибилизировать люминесценцию европиевых и тербииевых комплексов.

Диссертационная работа выполнена в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН. Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из

введения, 3 глав, выводов и списка литературы (160 наименований), содержит 3 таблицы, 41 схему и 24 рисунка.

Диссертация построена традиционно, обсуждению основных результатов работы предшествует литературный обзор, посвященный синтезу и строению металлоорганических производных редкоземельных металлов с углерод-центрированными и азот-центрированными пинцерными лигандами. Литературный обзор диссертации дает достаточно полное представление о современном уровне достижений в данной области.

В разделе обсуждение результатов приводятся данные о реакциях солей ферроцения с различными соединениями трехвалентного фосфора. Раздел систематизирован по различным типам используемых пинцерных лигандов. Первая часть описывает синтез алкильных комплексов редкоземельных металлов сmonoанионными имидазолилсодержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана, бензола и карбазола. Вторая часть раздела обсуждение результатов описывает разработку подходов к синтезу металлоорганических производных щелочных и редкоземельных металлов с фосфорсодержащими пинцерными лигандами на основе дифенилметана. Третья часть раздела обсуждение результатов посвящена описанию синтеза, строения и люминесцентных свойств координационных соединений лантанидов ($3+$) с нейтральными бис(имидазолил)замещенными пинцерными лигандами на основе пиридина и тиофена. В разделе экспериментальная часть приведены описания методик синтезов исследуемых соединений и методов исследования их строения и реакционной способности.

Следует особо отметить нетривиальность поставленной экспериментальной задачи в целом, включающей исследование наиболее сложных в экспериментальной работе органических производных РЗЭ с σ -связью углерод – редкоземельный элемент, потребовавшей от докторанта проведения чрезвычайно большого объема работы.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использованы элементный анализ и

современные физико-химические методы, включая ЯМР-, масс- и ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, люминесцентную спектроскопию.

По представленной работе имеются следующие замечания:

Литературный обзор содержит ряд неудачных выражений

Стр. 14 «...целью модификации координационных свойств пинцерных лигандов...»

Стр.19 «...влияние ионного радиуса центрального атома редкоземельного металла на активность трехкомпонентных катализитических систем.»

Обсуждение результатов.

Стр. 52. Подпись к рисунку 4 «Длина соединения (\AA)...»

Стр. 53. «Геометрия центрального дифенилметанидного атома углерода в $\mathbf{1Sc}$ свидетельствует о его промежуточном состоянии между sp^2 и sp^3 -гибридизацией: сумма углов $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(16)$, $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{H}(1\text{A})$ и $\text{C}(16)-\text{C}(1)-\text{H}(1\text{A})$ составляет $351(2)^\circ$...»

Подобное обсуждение величин С-С-Н углов не имеет смысла без указания метода локализации атомов водорода в структуре комплекса, что не обсуждается в тексте работы (см. ниже замечание о приведении данных РСА). Следует отметить, что на протяжении всей работы автор неоднократно пытается обсуждать гибридизацию бензидрильного атома углерода в дифенилметильном анионе, приводя для этого данные РСА и/или значения констант спин-спинового взаимодействия ${}^1\text{J}_{\text{C}-\text{H}}$. Полагаю, что такое обсуждение вообще не вполне рационально, поскольку представляет собой попытку описать фиктивное понятие гибридизации как некое реальное состояние. Закономерным результатом такого рассмотрения является то, что состояние всегда оказывается промежуточным между sp^2 и sp^3 .

Стр. 59 «Для выяснения природы каталитически активных частиц, была исследована реакционная способность $\mathbf{1Ln}$ по отношению к боратам ТВ и НВ. Согласно данным ЯМР-спектроскопии, в растворе THF-d_8 ...». Поскольку реальный процесс полимеризации протекал в толуоле, не имело смысла пытаться анализировать природу каталитически активных частиц в донорном растворителе, таком как ТГФ.

По-видимому, природа активных частиц (если таковые вообще сохраняются) в донорном растворителе будет иной.

Стр. 62. Неудачный термин «интернальных связей» - калька с английского.

Стр. 76. Попытка металлизирования дифенилметанов **5** и **6**, содержащих дифенилфосфиноксидные и дифенилсульфидные заместители основанием Лохмана-Шлоссера представляется не вполне удачной, поскольку данное основание является сильным восстановителем и закономерно приводит к восстановлению фосфиноксидов и фосфинсульфидов.

Стр. 84. «...было обнаружено наличие π -стэйкинга...»

Экспериментальная часть

В диссертации отсутствуют кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурных экспериментов.

Стр. 91-92. Дважды повторяются сведения о приборах, использованных для регистрации ЯМР- и ИК-спектров, однако отсутствует информация об экспериментах по регистрации спектров люминесценции.

В качестве пожелания, отмечу, что приведенные в диссертации данные о фотофизических свойствах комплексов **9Eu** и **9Tb** было бы полезно подкрепить данными о квантовом выходе люминесценции этих соединений.

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 10 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Таким образом, можно утверждать, что диссертация Фаюми Ахмада по своим целям, задачам и уровню их решения, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует пунктам 1, 2, и 6 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, а также пунктам 1 и 2 специальности 02.00.03 – органическая химия, а также соответствует требованиям п. 9-14

Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.03 – органическая химия (химические науки).

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Телефон: +7 499 135 5343

Адрес электронной почты: roiter@yandex.ru

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук,

кандидат химических наук (02.00.08),

доцент

09 июня 2021 г.

/Д. М. Ройтерштейн /

Подпись Ройтерштейна Д.М. заверяю

Ученый секретарь

ИОХ РАН, к.х.н.

/И. К. Коршевец /

