

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИНХС РАН
чл.-корр. РАН, доктор химических наук



Максимов А.Л.
“21” мая 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового
Красного Знамени Института им. А.В. Топчиева Российской академии наук

на диссертацию Фаюми Ахмада «Синтез, строение и свойства
металлоорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с
пинцерными лигандами», представленную на соискание учёной степени кандидата
химических наук по специальностям 02.00.08 – «химия элементоорганических
соединений» и 02.00.03 – «органическая химия»

Диссертационная работа Фаюми А. посвящена синтезу новых
металлоорганических и координационных соединений редкоземельных металлов,
содержащих пинцерные лиганды различной природы, а также изучению
координационных возможностей тридентатных пинцерных лигандов в комплексах
редкоземельных металлов (РЗМ), их люминесцентных свойств и реакционной
способности.

Актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений. Основные
достижения работы, которые позволяют считать ее актуальным современным
исследованием, связаны не только с синтезом новых пинцерных комплексов РЗМ и
изучением их свойств, но и с использованием полученных соединений в качестве
селективных катализаторов полимеризации изопрена и межмолекулярных реакций
гидросилирования алkenов и алкинов.

Научная новизна диссертационной работы выражается в том, что
разработаны методы синтеза широкого ряда новых пинцерных лигандов на основе
дизамещенных дифенилметана, карбазола и тиофена, содержащих имидазолильные

группы, а также дизамещенных дифенилметанов с фосфорсодержащими донорными группами $P(O)Ph_2$ и $P(S)Ph_2$; разработаны методы получения новых металлоорганических и координационных соединений редкоземельных и щелочных металлов с моноанионными и нейтральными пинцерными лигандами. Некоторые из полученных в ходе проведения работы комплексы зарекомендовали себя в качестве катализаторов реакций полимеризации изопрена и гидросилирирования алkenов и алкинов. Также автором было впервые показано, что введение нейтрального [NNN] пинцерного 2,6-бис(имидаолил)пиридинового лиганда в координационную сферу ионов Ln^{3+} позволяет эффективно сенсибилизировать металлцентрированную эмиссию ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 125 страницах, состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка литературы (160 наименований). Работа содержит 3 таблицы, 4 рисунка и 41 схему.

Во введении обоснована актуальность рассматриваемой темы, сформулированы цель и задачи исследования. Описаны основные результаты, их научная новизна и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обширный литературный обзор, в котором автор описал не только синтез и свойства комплексов редкоземельных металлов с углерод-центрированными пинцерными лигандами и азот-центрированными пинцерными лигандами, но и их применение в различных процессах в качестве катализаторов. В заключение литературного обзора убедительно показывается актуальность работы, а из текста становится ясна научная новизна.

Во второй главе обсуждаются результаты проведенной экспериментальной работы. Подробно обоснованы положения, вынесенные на защиту. Как самые важные из них можно отметить следующие:

1. Синтезирован ряд новых пинцерных лигандов на основе дизамещенных дифенилметана, бензола, карbazола, пиридина и тиофена с имидазолильными донорными группами;
2. Использование дифенилметанидного лиганда, содержащего в орто-положениях фенильных колец имидазолильные донорные группы,

позволяет получить термически стабильные гетероалкильные комплексы редкоземельных металлов $\{[4-t\text{Bu}-2-(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{Me}-1)\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH}\}\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_n$ ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$);

3. Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие $[\text{NC}_{\text{sp}}^3\text{N}]$ пинцерный дифенилметанидный лиганд, в сочетании с Ali-Bu_3 и $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (TB) или $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (HNB) образуют каталитические системы, способные инициировать полимеризацию изопрена с высокими скоростями, обеспечивая образование полизопрена с высоким (до 83%) содержанием 1,4-циклоизопрена;
4. Гетероалкильные комплексы Sc и Y, содержащие $[\text{NC}_{\text{sp}}^3\text{N}]$ пинцерный дифенилметанидный лиганд, продемонстрировали высокую каталитическую активность в межмолекулярных реакциях гидросилирования терминальных алkenов и ацетиленов;
5. Введение нейтрального [NNN] пинцерного 2,6-бис(имидаэтил)пиридинового лиганда в координационную сферу ионов Ln^{3+} позволяет эффективно сенсибилизировать металлическую эмиссию ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Выносимые на защиту положения обоснованы и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Результаты работы опубликованы в международных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ.

Содержательная часть диссертации завершается выводами. Третья глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методики синтеза соединений, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные. Использованные экспериментальные подходы, ЯМР, ИК, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, а также люминесцентные исследования определяют высокий уровень работы и достоверность полученных результатов.

Автореферат диссертации включает все разделы диссертации и полностью передает ее содержание.

При положительной оценке работы Фаюми А. следует отметить ряд вопросов и замечаний.

1) В работе исследованы различные катализитические системы на основе различных пинцерных лигандов. Однако мало внимания уделяется формулировке рациональных принципов подбора лигандов. В частности, мало внимания уделяется ответу на вопрос - как выбирать тип лиганда и его строение, чтобы избежать трудоемких оптимизаций и перебора вариантов в каждом конкретном случае?

2) Мало внимания уделяется вопросу стабильности катализитических систем. Как варьирование структуры пинцерных лигандов влияет на время жизни катализатора?

3) Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены, однако встречаются опечатки, а также несколько избыточное употребление английского языка в схемах реакций.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, отражая активный интерес к диссертационной работе, и не влияют на общую положительную оценку работы.

В целом диссертация Фаюми А. является фундаментальным научно-квалификационным исследованием, имеет существенное научное и теоретическое значение. Работа Фаюми А. соответствует паспорту специальностей 02.00.08 Элементоорганическая химия и 02.00.03 Органическая химия.

В целом диссертационная работа «Синтез, строение и свойства металлоорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с пинцерными лигандами» по актуальности, ценности полученных результатов, научной новизне, практической значимости, объему удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации N842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а её автор, Фаюми Ахмад, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08 Элементоорганическая химия и 02.00.03 – Органическая химия.

Результаты диссертационной работы Фаюми А. могут быть использованы в ИОХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном Универститете, ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, ИСПМ РАН, ИМХ РАН, ИОНХ РАН, Казанском федеральном университете.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Фаюми А. «Синтез, строение и свойства металлоорганических и координационных комплексов редкоземельных металлов с пинцерными лигандами» составлен заведующим лаборатории №10 д.х.н. Бермешевым М.В.

Заведующий лабораторией №10, д.х.н. (специальность 02.00.06 –
Высокомолекулярные соединения)

 М.В. Бермешев

Диссертация М.В. Бермешевым рассмотрена, отзыв заслушан и утвержден на заседании расширенного научного коллоквиума лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений (№10) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (протокол №08-1 от «20» мая 2021 года).

Секретарь коллоквиума к.х.н.



Д.П. Зарезин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект 29
Эл. почта: bmv@ips.ac.ru
Тел. 8 (495) 647-59-27 доб. 379

Подпись Бермешева М.В и Зарезина Д.П.:

Ученый секретарь ИНХС РАН

Доцент, к.х.н



Ю.В. Костина