

## ОТЗЫВ

официального оппонента к. х. н. ст. н. с. Зябрева Владимира Стефановича  
 на диссертацию Саватєєва Олександра Сергійовича  
 «Р,Р- ТА Р,N-БІДЕНТАТНІ ФОСФІНОВІ ЛІГАНДИ  
 ДЛЯ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНОГО КАТАЛІЗУ»,  
 представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук  
 по специальности 02.00.03 – органическая химия

**Актуальность.** Исследование реакций сочетания и полимеризации, катализируемые комплексами переходных металлов, является приоритетным направлением деятельности многих передовых химических лабораторий. Наиболее известными реакциями сочетания на сегодняшний день являются именные реакции, такие как Хека, Соногаширы, Негиши, Сузуки, Стилле, открытые в 1970х годах. Они продолжают интенсивно развиваться и находят широкое применение в синтезе функционализированных алkenов и алкинов – билдинг-блоков для получения полимеров и других полезных веществ. Вполне очевидно, что промышленное использование таких реакций невозможно без разработки новых эффективных катализаторов, что всегда было и остается актуальной задачей. К ее решению существуют два подхода: замена палладия на другие более дешевые металлы, с одной стороны, а с другой – использование достаточно сложных полидентатных лигандов, которые определяют реакционную способность и селективность катализатора. В последнее время популярными стали хемилабильные лиганды, содержащие в одной молекуле «жесткий» и «мягкий» электронодонорные центры (с. 8). Исследованию таких бидентатных лигандов, имеющих в своем составе атомы азота и фосфора, и посвящена настоящая диссертационная работа, выполненная в рамках бюджетной темы Института органической химии НАН Украины 0112U00014 «Функціонально заміщені фосфоровмісні ліганди: синтез та застосування в металокомплексному каталізі».

**Структура.** Диссертация состоит из трех разделов: обзора литературы (с. 8-43) и двух разделов с описанием собственных результатов (аналитического (с. 44-106) и экспериментального (с. 107-145)).

**Литературный обзор** написан квалифицированно с использованием современной научной химической лексики, читается с интересом. Последнее особо относится к разделу 1.1, где автор грамотно представил явление хемилабильности, исследованное ранее на конкретных комплексах с N,P-бидентатными лигандами. В последующих разделах сообщен ряд реакций кросс-сочетания и показано, что катализаторы с названными лигандами позволяют получать продукты с высокими выходами, а в случае асимметрических синтезов – с достаточно высоким энантиомерным избытком.

**Основные результаты работы, определяющие ее научную новизну** (в порядке уменьшения значимости и релевантности).

- 1а. Синтезы новых фосфино-ферроценовых лигандов **43-52** и их комплексов с металлами групп 9 и 10 – убедительная демонстрация экспериментального мастерства диссертанта. Опубликовано в *J. Organomet. Chem.* – 2013. – Vol. 735. – P. 38-46.
- 1б. Обнаружение катализитической активности комплексов  $PdCl_2$  с 1,1'-біс((*трет*-бутил(1-метил-1Н-имидазол-2-ил)фосфино)ферроценом **47** и 1,1'-біс((2-диметиламино)-5-метил-3Н-бензо[*d*][1,3]азафосфол-3-ил)ферроценом **48** в реакциях кросс-сочетания фенилацетилена и

арилбороновых кислот с арил(или гетерил)галогенидами. При этом в некоторых случаях наблюдаемые выходы целевых продуктов составили более 95%, что, по-видимому, выгодно отличает найденные катализаторы от используемых ранее. Интересно, что в сочетаниях Сузуки-Мияуры эти комплексы показали почти одинаковую активность, несмотря на различную природу заместителей у атома фосфора. Опубликовано в *J. Organomet. Chem.* – 2013. – Vol. 735. – P. 38-46.

2. Синтез дифосфиноцирконацена **81** и использование его в качестве катализатора полимеризации этилена и пропилена.

3. Разработка подходов к синтезу 3-(дифенилфосфино)-1*H*-пирролов, содержащих в положении 4 формильную (соединение **24**) или замещенную иминометильную (соединение **10**) группы – возможных полидентатных лигандов. Наиболее полезным представляется продукт **10**, аналоги которого, очевидно, могут быть получены также в результате иминирования соединений **24**. К сожалению, в рукописи приведен неоднозначный выход **10**: 80% на с. 46, но 57% на с. 111. Опубликовано в *Heteroatom Chem.* – 2015. – Vol. 26. – P. 91-100.

4. Синтез С- и N-fosфорилированных формамидинов **27** и **34** – перспективных N,P-лигандов. Опубликовано в *Tetrahedron Lett.* – 2013. – Vol. 54. – P. 5671-5673 and *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1192-1203.

5. Получение  $\lambda^5$ -фосфининов **91,101,102** и фосфабензола **105**.

**Достоверность** большинства результатов диссертационной работы гарантируется владением и умелым использованием автором различных аналитических методов контроля за ходом химических превращений и доказательства состава и строения органических веществ:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  и корреляционная ЯМР спектроскопия, хромато-масс спектрометрия, масс-спектрометрия высокого разрешения, газовая хроматография. Для однозначного установления молекулярной структуры ключевых соединений широко применялся рентгено-структурный анализ. Высказанные в работе гипотезы базируются на авторитетных литературных источниках и современных представлениях общей и теоретической органической химии.

**Практическая значимость.** Замечательным отличием настоящей работы является ее выраженная практическая направленность. Автор показал, что синтезированные им комплексы  $\text{PdCl}_2$  с новыми фосфино-ферроценовыми лигандами проявляют каталитическую активность в реакциях кросс-сочетания двух типов, которые уже используются в фармацевтической химии. Наиболее важной, на мой взгляд, прикладной находкой диссертации является дифосфиноциркоцен **81**, катализирующий полимеризацию алкенов и позволяющий получать высококристаллический полиэтилен. Принимая во внимание трудоемкость проведенных экспериментов, сложность оборудования и контроля протекания реакций, эти достижения соискателя заслуживают особой похвалы.

**Оформление.** Несмотря на большой объем (160 страниц!), диссертация скомпонована удачно и логично изложена с использованием научных терминов и определений. Понятно отметить отсутствие изнуряющих рутинных таблиц с характеристиками соединений – все необходимые характеристики даны в тексте, а также скромность списка информационных источников (102 наименования) – это, несомненно, результат разумного отбора. Количество ошибок в разделах 1 и 2 – в пределах допустимого, что не относится, к сожалению, к экспериментальному разделу.

### Замечания.

- В разделах 2.1 и 2.2 автор представил ряд новых интересных подходов к синтезу фосфорилированных пирролов и формамидинов. Однако, к сожалению, эти группы соединений, в частности **10, 24, 27 и 34**, остались несколько в стороне от цели диссертации (с. 4) и являются лишь потенциальными лигандами для металлокомплексного катализа. В работе даже не показано, способны ли они вообще давать какие либо продукты с солями переходных металлов. Что касается соединений, описанных в разделе 2.5, то  $\lambda^5$ -фосфинины содержат пятивалентный фосфор и теоретически не могут выступать в качестве Р-лигандов, как справедливо заметил соискатель на с. 103. Фосфабензол же, вследствие неустойчивости, вряд ли практически пригоден как лиганд, а если когда-то и пригодится, то не как бидентатный.
- Получение продуктов **15, 16, 18, 19c', 23** не подтверждено экспериментально. Описание процедур получения соединений **25-28, 30-39** (т. е. вся экспериментальная часть раздела 2.2), а также какие-либо литературные ссылки на них в работе полностью отсутствуют. Особенно негативно влияет на общую оценку достоверности отсутствие методик синтеза ключевого фосфино-ферроценового лиганда **47** и комплекса  $PdCl_2 \cdot 46$ .
- В диссертации нет списка использованных англоязычных сокращений и аббревиатур, которые не являются общепринятыми в органической химии (see "Standard Abbreviations and Acronyms" in *The Journal of Organic Chemistry*). Особенно пестрит ими раздел 1: *cod, BSA, dba, DMAc, dppm, AlBN, dppe, Mor, etc.* Согласно указанному перечню слово *pyridine* сокращается не до "*Pyr*" (с.39), а до "*py*", а аббревиатуры *DMA* и *MS* имеют совершенно иное значение, чем то, какое придает им автор на схемах 1.21 и 1.46.

**Заключение.** Представленная диссертационная работа содержит важные научно обоснованные результаты исследования новых азот- и фосфорсодержащих соединений, является актуальным вкладом в разработку эффективных катализаторов для реакций кросс-сочетания и полимеризации и соответствует требованиям ученого совета Института органической химии и Кабинета министров Украины.

Автор работы Саватеев Олександр Сергійович – сложившийся научный сотрудник, обладает необходимым объемом и глубиной профессиональных знаний, имеет качественные научные публикации и достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности органическая химия.

Старший научный сотрудник

В. С. Зябрев

09.01.16



Подpis

Зябрев В.С.

ЗАСВІДЧУЮ:

Вічний секретар

УАНХ НАН України

01

2016 р.