

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Волкова П.А.
на диссертацию Абрамова Зорикто Даниловича

«Синтез, строение и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Третичные фосфины заслуженно занимают важное место в химии органических производных фосфора. Это определяется не только их практическим значением, особенно в качестве прекурсоров биологически активных соединений, экстрагентов благородных и трансурановых элементов, а также важнейших строительных блоков в органическом и элементоорганическом синтезе, но и другим таким важным активно развивающимся в последнее десятилетие трендом современной химии как использование их в роли удобных структурных элементов в дизайне координационных соединений. При этом особенное значение третичные фосфины находят в области металлокомплексного катализа.

Диссертационная работа З.Д. Абрамова, посвященная дальнейшему развитию химии третичных фосфинов и их аналогов, несомненно, актуальна и вносит заметный вклад в разработку новых методов получения востребованных практикой металлокомплексных соединений палладия. Центральной идеей в ней является получение фундаментальных представлений об исследовании вопроса синтеза, строения и каталитических характеристик новых представителей катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в реакции теломеризации 1,3-диенов. Значение этой работы отражает и тот факт, что выполняемые исследования проводились как в рамках государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности № 075-03-2020-176/3 (FZZE-2020-0022) и № 075-03-2023-036 (FZZE-2023-0006), так и при государственной поддержке Российского научного фонда №19-73-00046.

Рукопись диссертации изложена на 159 страницах машинописного текста. Работа построена по традиционной схеме и состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, включающего 214 источников.

Во введении дана общая характеристика работы, сформулирована цель проводимого исследования, поставлены задачи, обозначена его научная новизна и практическая значимость, обоснована достоверность и надежность полученных результатов, представлены сведения об апробации и публикации работы, а также сведения о личном вкладе автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор. В ней рассмотрены и проанализированы существующие подходы к применению металлокомплексного катализа для изучения синтетических аспектов теломеризации различных 1,3-диенов (бутадиен, изопрен, мирцен) с участием различного типа нуклеофилов (метанол, диэтиламин). Принципиально эта часть диссертационной работы З.Д. Абрамова подразделяется на три направления. Первое содержит литературные данные, посвященные общим представлениям об основных особенностях и закономерностях протекания Pd-катализируемых реакций теломеризации типичных представителей 1,3-диенов. В качестве каталитических систем при этом уделено внимание различным по строению и природе стабилизирующим координационный центр лигандам, таким как органические фосфины и их производные, а также ННС-карбены. Вторым, который следует выделить – это механистические представления вероятной схемы реализации реакций теломеризации 1,3-диенов с метанолом и диэтиламином с участием комплексов палладия. Заключительная часть литературного обзора содержит типичные подходы к получению катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами. Следует подчеркнуть, что литературные данные в последнем разделе представлены, главным образом, систематическими работами кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Иркутского Государственного Университета, и послужили отправной точкой реализации настоящей диссертационной работы.

Второй раздел посвящен обсуждению результатов диссертационного исследования соискателя. Разработаны универсальные подходы к направленному синтезу новых представителей ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфоорганическими лигандами. Реализована общая стратегия получения металлокомплексов состава $\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^1\text{C})(\text{acac-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$ с участием различного типа третичных фосфинов, содержащих в своей структуре различные по природе и строению алкильные, циклоалкильные, ароматические и гетероароматические заместители. Показано, что полученные металлокомплексы могут быть выступать эффективной структурной субстратной базой для направленного синтеза новых представителей координационных соединений. В частности, реализованы общие универсальные подходы к разнолигандным комплексам $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с трифенилфосфином, диэтиламином, пиридином и морфолином, при этом было установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила, так и третичного фосфина типа L^2 . Показано, что в случае диэтиламина образуется комплекс палладия с амидным фрагментом состава $[\text{Pd}(\mu\text{-NEt}_2)(\kappa^2\text{P}, \text{O-ТОМРР})_2]\text{BF}_4$. Научная новизна результатов подчёркивается применением для описания полученных соединений современных квантово-химических расчетов в приближении теории функционала плотности (ТФП).

Исследован вопрос участия катионных ацетилацетонатных Pd-комплексов $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ в процессах теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом. Предложен оригинальный подход к теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования специальных в реакционную смесь добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, ТОМРР , PCyPh_2 , PCy_2Ph). Найдены оптимальные условия проведения реакции теломеризации 1,3-бутадиена, открывающие возможность реализации с высокой до 99.9% конверсией и до 59950 TON при селективности по 1-метокси-2,7-октадиену до 71% (мольн.) под действием $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$.

Разработаны препаративные условия проведения процессов теломеризация изопрена с метанолом и диэтиламинол при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфоорганическими лигандами различных классов состава $[[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$, $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$.

Впервые дан ответ на вопрос использования пирролидина как эффективного нуклеофила в процессах теломеризации с мирценом. В результате предложен оригинальный подход к синтезу теломеров мирцена с пирролидином в присутствии каталитических систем состава $[\text{Pd}(\text{acac-}\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{L})_n]\text{BF}_4/m\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($n = 1$: $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил (DavePhos); $n = 2$: $\text{L} = \text{PPh}_3$, ТОМРР) при $m = 65$ с конверсией 68% и TON до 1300 при селективности по теломерам до 93%.

В третьем разделе данной диссертационной работы в полной мере и объеме представлены методические подробности проведения как синтеза катионных ацетилацетонатных палладиевых комплексов с фосфоорганическими лигандами, так и изучения их поведения в реакциях теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами.

По материалам проведенного исследования сделаны выводы, сжато и доступно отражающие все основные достигнутые результаты.

Представленные автором данные и выводы являются новыми и научно-обоснованными. Достоверность достигнутых результатов обеспечивается использованием комплексом современных физических и физическо-химических методов анализа: рентгеноструктурный анализ, одномерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, инфракрасная спектроскопия, газовая хроматография, в том числе с хроматомасс-спектрометрия.

Все полученные Абрамовым Зорикто Даниловичем новые экспериментальные данные и фундаментальные представления в области координационной химии существенно расширяют границы применения металлокомплексного катализа в

органическом и элементоорганическом синтезе.

На дискуссию могут быть вынесены следующие вопросы:

1. В ходе выполнения Зорикто Даниловичем исследований в области вопроса применения палладий-катализируемых реакций теломеризации 1,3-диенов с различными нуклеофилами получен большой массив экспериментальных данных. Однако ни в автореферате, ни в диссертационной работе не было представлено никакой обобщающей вероятной принципиальной схемы протекания каталитических процессов с участием ключевых интермедиатов. Данная схема позволила бы отразить основные выводы полученных результатов и существенно бы усилила общее восприятие информации. Также возникает закономерный вопрос о природе каталитически активного центра разрабатываемых реакций теломеризации 1,3-диенов?

2. В работе приводятся данные о синтезе различных катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с разнообразными фосфорорганическими субстратами. В качестве последних представлен довольно широкий субстратный охват различных третичных фосфинов с алкильными, циклоалкильными, ароматическими и гетероароматическими группами. При этом отмечается существенное влияние их строения на эффективность реакций теломеризации. Однако в диссертационной работе анализ таких данных носит ограниченный характер. Возник вопрос о более подробном обсуждении и анализе влияния природы заместителя при атоме фосфора на результат проведения экспериментов?

3. Были представлены удобные методы получения к разнолигандных комплексов $[\text{Pd}(\text{acac}-\kappa^2\text{O},\text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ с трифенилфосфином, диэтиламином, пиридином и морфолином. При этом в случае диэтиламина образуется комплекс палладия с амидным фрагментом состава $[\text{Pd}(\mu\text{-NEt}_2)(\kappa^2\text{P},\text{O}-\text{ТОМРР})_2][\text{BF}_4]_2$. Исследовался ли вопрос участия данного комплекса палладия в реакциях теломеризации 1,3-диенов с нуклеофилами? Были ли попытки получения аналогичных координационных систем с пирролидином?

4. В реакциях теломеризации мирцена были изучено поведение исключительно диэтиламина и пирролидина. В тоже самое время данные об использовании метанола отсутствуют. Проводились ли такие эксперименты?

Общим пожеланием можно выделить, что Таблица 5 на стр. 19 автореферата или Таблица 32 на стр. 96 диссертации, отражающая основные данные по теломеризации мирцена с диметиламином и пирролидином, носит громоздкий характер. Целесообразно было бы разделить её на две отдельных и обсудить экспериментальные данные в отдельности, что в общем итоге улучшило общее восприятие информации.

Указанные вопросы и замечания являются второстепенными и носят скорее уточняющий или расширяющий характер по отношению к основному содержанию работы и не затрагивают существа выносимых на защиту положений. В целом

рецензируемая диссертация заслуживает положительной оценки.

Результаты работы достаточно полно изложены в 4 публикациях в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Результаты исследования представлены 7 тезисами докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Таким образом, диссертационная работа Абрамова Зорикто Даниловича «Синтез, строение и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов» по актуальности, новизне результатов, их достоверности, научной и практической значимости полностью отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор Абрамов Зорикто Данилович заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия.

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник
лаборатории неперехватных
гетероатомных соединений
ФГБУН Иркутского института
химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
д-р.хим. наук

Волков Павел Анатольевич

13.03.2024

Почтовый адрес: 664033, Россия, г. Иркутск ул. Фаворского, д. 1

Тел./факс: 7(3952) 42-59-31

E-mail: volkov_p_a@irioch.irk.ru

Подпись д-ра хим. наук Волкова П.А. заверяю:

