

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Абрамова Зорикто Даниловича

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

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности «1.4.4. – Физическая химия».

Не секрет, что в настоящее время растет спрос на такие продукты химической промышленности, как пластификаторы, различные сополимеры, ПАВы, ароматизаторы и исходные соединения, применяемые в фармацевтической деятельности для производства всевозможных лекарственных средств. Многие из этих продуктов могут быть получены с использованием доступного сырья, коим является 1,3-бутадиен, изопрен, метанол, вода и различные амины, широко используемые в реакциях каталитической теломеризации диеновых углеводородов. Несмотря на то, что эти процессы были открыты еще в 1967 г., интерес к изучению их у исследователей как академических, так и промышленных компаний, не угасает. Это подтверждается рядом фактов, например, в основе промышленного процесса получения октанола-1, реализуемого компанией Kuraray, лежит реакция теломеризации 1,3-бутадиена с водой. Для получения же октена-1 компанией Dow Chemical также используется реакция теломеризации 1,3-бутадиена, основанная на его взаимодействии с метанолом, что позволяет получать промежуточный продукт 1-метоксиокта-2,7-диен, превращаемый затем в конечный продукт. В ряде публикаций по данной тематике показано, что наилучшими катализаторами для процесса теломеризации 1,3-диенов являются β -дикетонатные комплексные соединения палладия, имеющие в своем составе фосфорорганические лиганды. Основной же целью данной диссертационной работы является синтез, установление строения и изучение каталитических свойств новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в реакции теломеризации 1,3-диенов с метанолом и вторичными аминами. Таким образом, актуальность исследования, представленного соискателем, не вызывает сомнения.

В представленной диссертационной работе следует отметить значительный объем проделанной автором экспериментальной работы: подготовка и очистка используемых при синтезах и изучении реакции теломеризации реактивов и реагентов; синтез широкого ряда комплексных соединений палладия, в том числе получение 16 новых ацетилацетонатных комплексов палладия, которые охарактеризованы путем комплексного изучения их рядом физических и физико-химических методов анализа; проведение каталитических исследований реакции теломеризации различных 1,3-диенов с *NH*- и *OH*-нуклеофилами с использованием синтезированных комплексов; выполнение анализов полученных реакционных смесей.

Текст автореферата отражает структуру диссертационной работы, поскольку в нем содержатся все обязательные элементы, а также представлены результаты исследования и их обсуждения.

Поставленные цели исследования соискателем достигнуты, задачи – решены. Достоверность научных результатов и выводов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P ЯМР- (в том числе двумерной) и ИК-спектроскопии, РСА, элементного анализа, ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии), воспроизводимостью и корреляцией полученных данных с литературными, а также опубликованием по результатам исследований публикаций в рецензируемых научных изданиях. Учитывая общее количество научных работ (11 публикаций), в том числе 4 научные статьи, опубликованные в зарубежных и российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, степень апробации материалов не вызывает сомнений.

В ходе ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе встречаются таких наименования, как «1-метоксиокта-2,7-диен» и «1-метокси-2,7-октадиен», а также «1,3-бутадиен» и «бутадиен». Очевидно, речь идет об одних и тех же соединениях, в связи с чем не совсем понятно, почему они имеют разные варианты наименования в работе. И какое из них будет правильным с точки зрения номенклатуры?
2. На стр. 9 в предпоследнем абзаце говорится, что при взаимодействии комплекса **2.3** с пиридином образуется, по данным ЯМР-спектроскопии, смесь трех комплексов, тогда как при его же взаимодействии с морфолином уже речь идет о четырех соединениях, причем четвертым является продукт $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4](\text{BF}_4)_2$. Можете ли высказать какое-нибудь предположение, почему в случае использования пиридина в смеси производных комплекса **2.3** такой продукт не обнаруживается?
3. На стр. 12 в предпоследнем абзаце говорится: «Было установлено, что для $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ характерно наличие «три- и бипланарных» изомеров, причем последние в среднем на 4.2 ккал/моль стабильнее (рисунок 7).», однако на рис. 7 для «бипланарных» изомеров наибольшее изменение значения ΔE_{ZPE} составляет 3.1 ккал/моль. Не совсем понятно, о каком «среднем значении 4.2 ккал/моль» говорит автор.
4. На стр. 15 в табл.2 система под номером 5 показывает конверсию 1,3-бутадиена порядка 99.9% и значение TON в 60000, при этом условия проведения заметно изменяются (снижается соотношение 1,3-бутадиена и метанола, возрастает время реакции). Пробовали ли проводить эксперименты в аналогичных условиях для других систем? Весь если судить по данным табл.2 эксперименты с комплексами **2.7** и **2.10** в исходных условиях показывает результаты не настолько хуже, чем для комплекса **2.11**.
5. На стр. 19 в табл. 5 представлены данные по исследованию реакции теломеризации мирцена с пирролидином и диметиламином, однако условий проведения

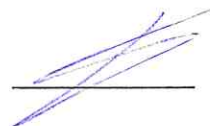
компонентов [Мирцен]₀:[Диметиламин]₀:[Pd]₀ использовались при этих исследованиях?

6. На стр. 19 в последнем абзаце автор говорит: «В тоже время, в данном процессе отсутствует побочный процесс теломеризации с диметиламином.», однако возникает вопрос, о каком побочном процессе может в принципе идти речь, если, согласно описанию эксперимента и данным табл. 6, исследования реакции теломеризации мирцена без растворителя проводились только с участием пирролидина?

Представленные замечания носят дискуссионный характер и не уменьшают ценности проведенного диссертационного исследования. Таким образом, по актуальности, новизне, научной и потенциально практической значимости, достоверности полученных результатов и объему проведенных исследований диссертационная работа **соответствует требованиям пунктов 9-14** Положения о порядке присуждения учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в последней редакции), а ее автор, Абрамов Зорикто Данилович, **заслуживает присуждения** искомой учёной степени кандидата химической наук по специальностям «1.4.4. – Физическая химия».

Руководитель лаборатории галургических исследований
Департамента научно-исследовательской работы
Общества с ограниченной ответственностью «Иркутская
нефтяная компания» (ООО «ИНК»), канд. хим. наук
(специальность «1.4.14. – Кинетика и катализ»)

Илья
Аркадьевич
Бабенко



664007, г. Иркутск, Большой Литейный пр-кт, д. 4
раб. тел.: (3952) 211-352, доп. 2664
e-mail: babenko_ia@irkutskoil.ru

«05» февраля 2024 г.

**Подпись руководителя лаборатории галургических исследований
И.А. Бабенко удостоверяю:**



Ирина Сергеевна
директор ЦКР

05 ФЕВ 2024