

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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Диссертационная работа Абрамова Зорикто Даниловича посвящена синтезу и характеристике, в том числе и с помощью квантово-механических методов, новых катионных и электронейтральных ацетилацетонатных комплексов палладия, а также исследованию их каталитической активности в теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламино, мирцена с диэтиламино и пирролидином. С учетом того, что полученные в ходе каталитической теломеризации соединения являются востребованными продуктами и полупродуктами для химической промышленности, то **актуальность** данной работы не вызывает сомнений.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы и подробно описаны 16 **новых** катионных и электронейтральных ацетилацетонатных комплексов палладия состава $[Pd(acac-\kappa^1C)(acac-\kappa^2O,O')(TOMPP-\kappa^1P)]$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L^1)(L^2)]BF_4$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L_3)_2]BF_4$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L)]BF_4$ (где TOMPP = *трис*(2-метокси)фенилфосфин; $L^1 = PhCN$, $L^2 = PPh_3$, TOMPP; $L^3 = CD_3CN$, $PCyPh_2$, PCy_2Ph , *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)-фосфин, Ru , $PhCN$; $L = 2$ -дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропил-бифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(N,N-диметиламино)бифенил). Изучено взаимодействие разнолигандных комплексов состава $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(PhCN)(L^2)]BF_4$ с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламино, установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила, так и третичного фосфина типа L^2 . Доказана структура комплексов $[Pd(acac-\kappa^1C)(acac-\kappa^2O,O')(TOMPP-\kappa^1P)]$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(PCyPh_2)_2]BF_4$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(PCy_2Ph)_2]BF_4$, $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(TFP)_2]BF_4$ и $[Pd(acac-\kappa^2O,O')\{P(NEt_2)_3\}_2]BF_4$ (где TFP = *трис*(2-фурил)фосфин) методами РСА, ЯМР-, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении метода теории функционала плотности (ТФП). На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности оценена стерическая затрудненность лиганда $P(NEt_2)_3$ (конический угол по Толману составляет 170–175°). Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом не требующий использования добавок основания в качестве сокатализатора в присутствии комплексов состава $[Pd(acac-\kappa^2O,O')(L)_2]BF_4$ ($L = PPh_3$, TOMPP, $PCyPh_2$, PCy_2Ph). Получены новые данные о теломеризации изопрена с метанолом и диэтиламино при участии каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия координированных фосфорорганическими лигандами различных классов. Впервые пирролидин был использован в качестве нуклеофила в реакции теломеризации мирцена.

Несомненным достоинством диссертационной работы является междисциплинарный характер, реализованный в объединении координационной химии и

физико-химических методов исследования, в том числе и методов квантовой химии, а также катализа. Основные результаты работы в полной мере отражены в публикациях (4 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых Scopus и WoS) и доложены на международных и всероссийских конференциях, что свидетельствует о достаточной апробации диссертационной работы.

По тексту автореферата имеются следующие замечания:

1. Не очень удачно представлены количественные данные о эффективности превращения 1,3-бутадиена. Величина TON становится информативна, если известно общее время работы катализатора. При этом важно знать, потерял ли активность катализатор за это время работы и способен ли работать дальше. Кроме того, следовало бы сравнить представленные данные с известными из литературы результатами действия аналогичных и/или традиционных катализаторов.
2. Для одного и того же компонента в тексте используется несколько названий, например, «1,3-бутадиен» и «бутадиен» и т.д.

Перечисленные замечания не влияют на общее положительное впечатление от представленной Абрамовым Зорикто Даниловичем работы. Считаю, что работа Абрамова З.Д. полностью отвечает требованиям ВАК РФ (п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» №842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам соискатель достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4.-Физическая химия.

Главный научный сотрудник – заведующий лабораторией функциональных наноматериалов Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, д.х.н.

Титова Юлия Юрьевна

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, д. 1, Иркутск, 664033,
тел. +7-3952-42-69-11; e-mail: titova@iich.irk.ru, ytitova60@gmail.com
«18» марта 2024 г.

