

**«Утверждаю»**  
Руководитель Федерального  
государственного бюджетного  
научного учреждения Уфимского  
федерального исследовательского  
центра Российской академии наук,  
д-р биол. наук **Мартыненко В.Б.**

«14» марта 2024 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Абрамова З.Д.

«Синтез, строение и каталитические свойства катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами в теломеризации 1,3-диенов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4- физическая химия

**Актуальность работы.** Реакция линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила, открытая более 50 лет назад, до сих привлекает пристальное внимание как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Она позиционируется как эффективный однореакторный метод построения C-C и C-гетероатом связей с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью, в том числе пластификаторов, сополимеров, поверхностно-активных веществ, ароматизаторов и промежуточных продуктов для фармацевтики. Так, процессы теломеризации 1,3-бутадиена с водой или метанолом реализованы в промышленном масштабе. Разработанные ранее катализаторы на основе Pd показали высокую эффективность в теломеризации. Тем не менее, существуют проблемы, связанные с увеличением активности, хемо- и региоселективности каталитических систем. В частности, каталитические системы на основе  $\beta$ -дикетонатных комплексов палладия показали перспективные результаты в теломеризации бутадиена и других непредельных соединений с диэтиламином. В связи с этим разработка новых катализаторов теломеризации 1,3-диенов с метанолом и вторичными аминами на основе  $\beta$ -дикетонатных комплексов палладия является важной и актуальной задачей.

**Научная новизна.** Синтезированы новые катионные и электронейтральные ацетилацетонатные комплексы Pd состава  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^1\text{C})(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L}^3)_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})]\text{BF}_4$  (ТОМРР = *трис*(2-метокси)фенилфосфин;  $\text{L}^1 = \text{PhCN}$ ,  $\text{L}^2 = \text{PPh}_3$ , ТОМРР;  $\text{L}^3 = \text{PCyPh}_2$ ,  $\text{PCy}_2\text{Ph}$ , *трис*(2-фурил)фосфин, *трис*(2-тиенил)фосфин, *трис*(диметиламино)фосфин, *трис*(диэтиламино)фосфин,  $\text{Py}$ ,  $\text{PhCN}$ ;  $\text{L} = 2$ -дициклогексилфосфино-2',4',6'-триизопропилбифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2',6'-диизопропоксибифенил, 2-дициклогексилфосфино-2'-(*N,N*-диметиламино)бифенил). Структура комплексов доказана методами ЯМР, ИК спектроскопии и элементного анализа. В результате изучения реакции разнолигандных комплексов  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PhCN})(\text{L}^2)]\text{BF}_4$  с пиридином, трифенилфосфином, морфолином и диэтиламино установлено образование продуктов реакции лигандного замещения как бензонитрила, так и третичного фосфина типа  $\text{L}^2$ . С использованием методов РСА, ЯМР, ИК спектроскопии и квантово-химических расчетов в приближении метода теории функционала плотности доказана структура комплексов  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^1\text{C})(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{ТОМРР-}\kappa^1\text{P})]$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PCyPh}_2)_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{PCy}_2\text{Ph})_2]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{TFP})_2]\text{BF}_4$  и  $[\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')\{\text{P}(\text{NEt}_2)_3\}_2]\text{BF}_4$  (TFP = *трис*(2-фурил)фосфин). На основе данных РСА и квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности оценена стерическая затрудненность лиганда  $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ . Предложен способ теломеризации 1,3-бутадиена с метанолом, катализируемой  $\text{Pd}(\text{асас-}\kappa^2\text{O}, \text{O}')(\text{L})_2]\text{BF}_4$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3$ , ТОМРР,  $\text{PCyPh}_2$ ,  $\text{PCy}_2\text{Ph}$ ). Получены данные о теломеризации изопрена с метанолом и диэтиламино при участии каталитических систем на основе новых катионных ацетилацетонатных комплексов Pd, содержащих фосфорорганические лиганды различных классов.

**Теоретическая и практическая значимость.** В ходе исследования получены новые катионные ацетилацетонатные комплексы Pd с

фосфорорганическими лигандами из классов алкиларилфосфинов, фосфиноаминов, гетероарилфосфинов, диалкилбиарилфосфинов, для которых была определена кристаллическая и молекулярная структура, разработаны методы синтеза и выделения, а также изучены каталитические свойства. На основе этих комплексов разработаны каталитические системы для теломеризации 1,3-диенов (бутадиена, изопрена и мирцена) с различными нуклеофилами (метанолом, диэтиламином и пирролидином). Были оптимизированы условия реакции, что позволило достичь высокой конверсии диенов (до 99,9%) и селективности по целевым продуктам. Разработанные синтетические подходы могут быть использованы для получения комплексов с подобными лигандами. Полученные данные о каталитических свойствах комплексов важны для дальнейшего дизайна высокоэффективных катализаторов теломеризации 1,3-диенов.

**Обоснованность научных положений и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Представленные в диссертации результаты, научные положения, обобщения и выводы являются достоверными и обоснованными. Это обеспечивалось применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, в том числе рентгеноструктурного анализа, спектроскопии ЯМР, ИК- спектроскопии и др. В работе использованы современные квантово-химические методы, применимость которых к моделированию структуры и характеристик обсуждаемых в диссертации комплексов хорошо известна из литературы.

**Оценка содержания диссертации.** Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование, содержит 159 страниц машинописного текста и традиционно включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и заключение. Диссертация содержит 97 рисунков, 34 таблицы и список цитируемой литературы из 214 наименований.

Во *введении* представлены общие положения диссертации: актуальность работы; цель и задачи исследования; научная новизна и практическая значимость полученных результатов; положения, выносимые на защиту; апробация работы и научные публикации; вклад автора в выполненные исследования.

*В первой главе* представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором обобщены сведения о каталитической активности известных систем на основе соединений палладия в реакции теломеризации 1,3-бутадиенов с метанолом и диэтиламино, рассмотрены механизмы реакций, приведены сведения о синтезе и строении катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами.

*Во второй главе* представлены результаты собственных исследований, направленных на синтез и установление структуры нейтральных и катионных ацетилацетонатных комплексов Pd, а также испытание каталитических систем на основе катионных ацетилацетонатных комплексов палладия в теломеризации бутадиена с метанолом, изопрена с метанолом и диэтиламино, мирцена с диэтиламино и пирролидином.

*Третья глава* содержит описание процедур проведения экспериментов и расчетов, методов синтеза и очистки исходных соединений и катализаторов, а также характеристики продуктов реакций.

*Заключение*, сделанное на основании полученных результатов исследований, соответствуют научным положениям, целям и задачам диссертационной работы.

Материал, представленный в диссертации и автореферате, не содержит принципиальных недостатков, отличается логичностью изложения, содержательностью, удобством восприятия и, таким образом, производит благоприятное впечатление.

В адрес работы можно сделать следующие замечания:

1. Чем обусловлено наличие изомерных форм комплексов **2.17-2.20** в растворах? Проводилось ли теоретическое моделирование конформационного состава комплексов и оценка их заселенностей? Каковы активационные барьеры переходов между возможными атропоизомерами?
2. Рис.62 – заряд аниона  $[\text{BF}_4]^-$  не может быть (2-).
3. Рисунки 51 и 77 с двумерными спектрами ЯМР мало информативны. Для лучшего восприятия информации было бы полезно обозначить ключевые сигналы. Это же замечание касается одномерных спектров на с. 56 и 75.
4. Вызывают вопросы данные таблицы 15 (с. 79). Соискатель указывает на необходимость использования соотношения  $[\text{P}]:[\text{Pd}] \geq 2$ , однако в строке 1 приведен эксперимент с соотношением  $[\text{PPh}_3]:[\text{Pd}] = 1$ . Далее идет сравнение с действием других лигандов, где соотношение  $[\text{P}]:[\text{Pd}]$  действительно достигает 2. Считаем, что это сравнение некорректно. Более правильным было бы сравнение с экспериментом, где использовался бы двукратный избыток того же лиганда, т.е.  $\text{PPh}_3$ . В этом массиве экспериментов производные SPhos и XPhos также должны были бы быть получены *in situ*, как это было сделано в случае лиганда  $\text{PPh}_3$ .
5. Автор сообщает об использовании хроматомасс-спектрометрии для анализа полученных соединений, однако соответствующие данные не приводит (приведен единственный эксперимент на с. 94). Нет сведений о том, как был выполнен элементный анализ металлокомплексов. Для продуктов теломеризации бутадиена и изопрена с метанолом не приведены характеристики или ссылки на работы, где эти соединения были бы описаны. В названиях продуктов реакции аминов с диенами отсутствует обозначение конфигурации внутренней двойной связи при C2 атоме. Как была доказана *транс*-конфигурация этой связи?
6. В тексте диссертации есть небольшое количество орфографических ошибок, например, на страницах 24, 25, 30, 81, 110, 113, 117. Имеются неудачные выражения, например, «смещенный вверх по полю» (с.50).

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают ценности выполненного на высоком уровне научного исследования. Автор проделал большую работу по синтезу и установлению структуры новых комплексов Pd, а также исследованию их каталитических свойств в реакциях теломеризации.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus. Опубликовано тезисы докладов на 7 российских и международных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают суть диссертации.

Полученные Абрамовым З.Д. результаты имеют высокую значимость в области развития высокоэффективных каталитических методов построения C–C и C-гетероатом связей для получения востребованных на практике низко- и высокомолекулярных продуктов, что представляет несомненный интерес для научных коллективов, работающих в области физической химии и катализа, таких как Институт катализа им. Г.К. Борескова, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, химические факультеты МГУ и СПбГУ, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИНЭОС им. Н.А. Несмеянова, ИрИХ им. Фаворского СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН и других центрах, занимающихся изучением химии металлокомплексов.

**Заключение.** Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4-физическая химия в разделах исследований п.1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 9 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции».

Рассматриваемая работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пп. 9-14

«Положений о порядке присуждения учёных степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор, Абрамов Зорикто Данилович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4- физическая химия.

Диссертационная работа Абрамова З.Д. обсуждена и одобрена на научном семинаре Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (протокол №2 от 7 марта 2024 г.)

Заведующий лабораторией  
структурной химии Института  
нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
доктор химических наук, профессор



**Халилов Л.М.**

450054, Республика Башкортостан, г. Уфа,  
Пр-кт Октября, д. 71,  
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Уфимский федеральный исследовательский  
центр Российской академии наук,  
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения  
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии  
наук,  
Лаборатория структурной химии,  
Телефон: +7 347 284 27 50  
e-mail: khalilovlm@gmail.com