

ОТЗЫВ

официального оппонента,

доктора химических наук, профессора РАН Вацадзе Сергея Зурабовича, на диссертационную работу Шишилова Олега Николаевича на тему «Полиядерные карбоксилатные комплексы палладия с CO и NO», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Актуальность работы. Карбоксилаты платины и палладия уникальны тем, что только для этих двух металлов предпочтительными оказываются тетрамерная ($Pt_4(RCO_2)_8$) и тримерная ($Pd_3(RCO_2)_6$) формы, в то время как большинство карбоксилатов других металлов имеют моно- или биядерное строение (разумеется, мы также не должны сбрасывать со счетов наличие для многих переходных металлов и полимерных форм). Литературные данные показывают, что это не частная, но общая тенденция – указанные металлы и, в особенности, палладий вообще крайне склонны к образованию полиядерных соединений. Так, большинство известных на сегодняшний день больших (содержащих более 13 атомов металла) кластеров построены на основе платины или палладия (мы в данном случае не говорим о полиоксаметаллатах и подобных неорганических структурах). Особым разнообразием структур отличаются карбонилфосфиновые кластеры палладия. При всём при этом закономерности, описывающие предпочтительную конфигурацию металлоостова, взаимное расположение лигандов и электронное строение для таких соединений до сих пор не установлены, и с этой точки зрения заявленная **цель работы** – создание основ понимания принципов и механизмов комплексообразования в полиядерных комплексах палладия – является, несомненно, **актуальной**. В задачи работы входило:

- синтез и определение структуры, спектральных характеристик и электронного строения карбонилкарбоксилатных комплексов палладия $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$, содержащих карбоксилатные ионы алкановых и алкеновых кислот, теоретическое исследование структурной изомерии карбонилкарбоксилатов палладия $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$ с точки зрения взаимного расположения лигандов и относительной устойчивости структур различной ядерности;
- синтез и определение структуры, спектральных характеристик и электронного строения нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия $Pd_4(NO)_{2+x}(RCO_2)_{6-x}$, содержащих карбоксилатные ионы алкановых и алкеновых кислот, Теоретическое исследование структурной изомерии нитрозилкарбоксилатов палладия $Pd_4(NO)_{2+x}(RCO_2)_{6-x}$ с точки зрения взаимного расположения лигандов;
- исследование путей взаимодействия карбонилкарбоксилатов палладия $Pd_n(CO)_n(RCO_2)_n$ с NO и N-донорными лигандами в зависимости от условий проведения реакций и стерических и электронных свойств заместителей в карбоксилат-ионах и в самих лигандах;
- исследование путей взаимодействия нитрозилкарбоксилатов палладия $Pd_4(NO)_{2+x}(RCO_2)_{6-x}$ с CO, олефинами, нитрилами и спиртами.

- изучение каталитической активности карбонилкарбоксилатов палладия $\text{Pd}_n(\text{CO})_n(\text{RCO}_2)_n$ и нитрозилкарбоксилатов палладия $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_{2+x}(\mu\text{-RCO}_2)_{6-x}$ и $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_4(\text{ArH})_2$ в окислительно-восстановительных превращениях органических субстратов;
- изучение связи состава полиядерных карбоксилатных комплексов палладия и свойств приготовленных из них нанесенных катализаторов для реакций селективного гидрирования.

Выбор именно карбоксилатных комплексов обусловлен не только их ролью в катализе, хотя это повышает практическую ценность работы. Значительно более важным является то, что карбоксилатные комплексы палладия способны легко встраивать практически любые типы лигандов, и это позволяет проверять, являются ли найденные закономерности универсальными или, напротив, частными. Кроме того, карбоксилатные лиганды позволяют осуществлять довольно тонкую настройку свойств комплексов. Действительно, с помощью варьирования заместителей можно плавно изменять зарядовое состояние или стерическую нагрузку в соответствующих соединениях, с высокой точностью определяя критические соотношения тех или иных свойств лигандов, при которых могут наблюдаться, например, процессы перестройки металлоостова и т. п.

Общая характеристика работы. Диссертация занимает 382 страницы машинописного текста, содержит 60 таблиц и 224 рисунка. В диссертации выделяются введение, пять основных глав, заключение и список литературы, включающий 443 ссылки на литературные источники.

Во **введении** даётся краткая характеристика состояния области, в которой проведено исследование, сформулированы его цели и задачи. Имеются подразделы, посвященные научной новизне и теоретической и практической значимости выполненной работы, описана методология и перечислены методы проведения исследования, перечислены положения, выносимые на защиту. Демонстрируется связь работы с научными проектами, её апробация и личный вклад автора, степень достоверности полученных результатов.

В **первой главе** дан обзор литературы по теме диссертации. Рассматриваются полиядерные карбоксилатные комплексы палладия – начиная с простейших трехъядерных с переходом к соединениям более сложного состава и строения. Несмотря на разделение материала в первую очередь по ядерности рассматриваемых комплексов, в обзоре чётко прослеживаются связи между различными классами соединений. Литературный обзор наглядно показывает имеющиеся сложности в изучении полиядерных карбоксилатных комплексов палладия – так, наилучшим образом развита химия трехъядерных комплексов, являющихся производными ацетата палладия либо цепных ЕМАС-соединений. Для них получены достаточно широкие ряды представителей, прослеживаются определённые закономерности. При переходе к комплексам более высокой ядерности информация становится значительно более разрозненной – исследования велись по отдельным направлениям, многие комплексы были получены, фактически, случайно, и трудно выделить характерные особенности их строения, за исключением наиболее общих. Тем не менее, в конце

обзора автором сделана такая попытка, и она наглядно демонстрирует пробелы в ранее имевшихся данных, заполнить которые призвана эта работа.

Вторая глава посвящена карбонилкарбоксилатным комплексам палладия, содержащим одновременно монооксид углерода и карбоксилат-анионы. Обращает на себя внимание довольно высокая для такого рода соединений стабильность этих карбонил-содержащих комплексов, причем при наличии относительно широкого ряда заместителей в карбоксилатах. Благодаря этому стало возможным исследование не только самих карбонилкарбоксилатов, но и продуктов различных стадий их многостадийных взаимодействий с различными молекулами. Прежде всего это относится, конечно же, к NO – автору удалось выделить целый ряд нитрозил- и нитриткарбонилкарбоксилатов палладия, которые образуются в результате совокупности процессов замещения части лигандов, диспропорционирования самого NO, а также перестройки металлоостова. Весьма интересным является построение новых соединений из однотипных фрагментов исходных, что указывает на родство наблюдаемых превращений с процессами в супрамолекулярной химии (т.н. *тектонный* подход с использованием *супрамолекулярных синтонов*).

Любопытным представляется также факт выделения карбамоильных комплексов в реакциях со вторичными аминами – эти соединения, как правило, являются промежуточными и весьма нестабильными продуктами реакций карбонилирования, катализируемых комплексами палладия. Это ещё раз наглядно доказывает преимущества варьирования заместителей в карбоксилатных лигандах, позволяющего осуществить такую подстройку свойств комплексов, при которой становится возможной стабилизация в координационной сфере самых разных молекул.

Нельзя также не отметить реакцию образования карбонильных комплексов, содержащих остатки N-гетероциклических молекул – во-первых, в ней наблюдается образование редчайшего типа карбонильных комплексов палладия – с концевыми СО-группами. Во-вторых, автором показано, что данная реакция может быть также распространена на сульфоновые кислоты, что открывает, фактически, новое направление в химии карбонильных комплексов палладия.

Наконец, для всех соединений, а также их потенциальных изомеров, а в случае алкилкарбоксилатов – также и олигомеров, выполнены квантово-химические расчёты структурных и спектральных характеристик и электронной структуры, проанализированы взаимодействия металл-металл в металлоостове. По результатам всех исследований главы сформулированы основные положения концепции *транс-эффекта* в полиядерных карбоксилатных комплексах палладия.

В **третьей главе** исследованы нитрозилкарбоксилаты по схеме, аналогичной разработанной для карбонилкарбоксилатов. Прежде всего рассматриваются вопросы строения самих нитрозилкарбоксилатов двух типов – $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_6$ и $\text{Pd}_4(\text{NO})_4(\text{RCO}_2)_4$, в том числе возможная позиционная изомерия. И здесь был получен весьма интересный результаты – расчёты показывают, что наиболее вероятное строение комплексов $\text{Pd}_4(\text{NO})_4(\text{RCO}_2)_4$ отличается от ранее принятого. Новое предположение лучше согласуется с результатами измерений спектральных характеристик и данными EXAFS-спектроскопии, что показывает высокую достоверность применяемого теоретического подхода.

Реакционная способность нитрозилкарбоксилатов палладия оказывается весьма разнообразной. Её характерной особенностью является активное вовлечение новых лигандов в окислительно-восстановительные превращения – так, олефины окисляются в соответствующие кетоны, обнаруживаемые в составе кетонильных комплексов. Ацетонитрил участвует в сложном процессе, включающем стадии сочетания и восстановления, в результате чего образуется бисимидный молекулярный фрагмент, координируемый в составе 5-ядерного комплекса 3-мя атомами палладия. Нитрозилтрифторацетат способствует «извлечению» атомов хлора из хлористого метилена.

Любопытной особенностью все протекающих превращений является то, что, несмотря на существенную перестройку все координационной сферы и изменение ядерности, когда из 4-ядерных комплексов образуются 5- и 6-ядерные, для всех продуктов характерен циклический металлоостов, при чём в большинстве случаев – плоский. Другая характерная черта, пока, по-видимому, не до конца объяснимая – это расположение однотипных лигандов по одну сторону от плоскости металлоостова во всех случаях, когда это позволяет геометрия (объем) лигандного окружения.

В **четвертой главе** описано использование различных карбоксилатных комплексов палладия в качестве металлокомплексных катализаторов. Так, карбонилкарбоксилаты показали себя хорошими катализаторами циклопропанирования олефинов диазосоединениями. Несмотря на ограниченный круг исследованных катализаторов и субстратов, благодаря ряду вспомогательных экспериментов удалось также получить некоторую информацию о механизме реакции.

В окислении спиртов карбонилкарбоксилаты, в том числе производные гетаренкарбоновых кислот, не показали высоких результатов. Однако результаты удалось существенно улучшить при использовании нефилкарбоксилатных моноядерных комплексов, успешно промотирующих процессы окисления разнообразных спиртов. При этом комплексы сравнительно просты в получении, их состав легко варьируется как по N,O-ацидолиганду, так и по нейтральному лиганду.

Нитрозилкарбоксилаты палладия в целом практически не изучены в качестве металлокомплексных катализаторов. В представленной работе нитрозилкарбоксилаты двух типов $(\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_6/\text{Pd}_4(\text{NO})_4(\text{RCO}_2)_4$ и $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_4(\text{ArH})_2$) опробованы в реакциях окисления спиртов и C-H/C-H сочетания аренов. В окислении спиртов комплексы $\text{Pd}_4(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_6$ показали умеренную активность, в то время как в сочетании аренов $\text{Pd}_3(\text{NO})_2(\text{RCO}_2)_4(\text{ArH})_2$ представляют собой весьма активные катализаторы широкого спектра действия. Изучены некоторые аспекты механизмов реакций с широким привлечением расчётных методов.

Небольшое, но интересное исследование посвящено применению карбонилкарбоксилатов палладия в качестве прекурсоров $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Возможность управления размером частиц простой заменой карбоксилат-аниона открывает возможности тонкой настройки катализаторов – особенно с учётом большого числа карбоновых кислот, с которыми были получены соответствующие комплексы.

Пятая глава представляет собой экспериментальную часть работы. Приведены описания методик синтеза соединений, порядок и результаты их характеристики аналитическими методами, описание установок и порядка проведения каталитических опытов. Описания методик даны в соответствии с общепринятыми правилами, результаты элементного анализа показывают хорошее соответствие ожидаемым значениям. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии приводятся с отнесением сигналов. Результаты рентгеноструктурного анализа описаны, прежде всего, с точки зрения особенностей строения металлоостова, все структуры депонированы в Кембриджском банке структурных данных, в диссертации приведены соответствующие ссылки, по которым может быть получена подробная информация о параметрах экспериментов. Для хроматографического анализа приведены режимы работы хроматографов и температурные программы. Описаны применявшиеся программные средства и методы квантово-химических расчётов.

Научная новизна. Диссертационная работа обладает существенной научной новизной, данные по многим классам соединений и процессам в ней получены впервые. В частности, впервые выделены и охарактеризованы представители карбонил- и нитрозилкарбоксилатов палладия, содержащие анионы ненасыщенных карбоновых кислот – производных акриловой кислоты. Для всех карбонил- и нитрозилкарбоксилатов палладия впервые выделены и охарактеризованы продукты их взаимодействия с соединениями, являющимися реагентами многих практически значимых процессов и реакций. Так, для карбонилкарбоксилатов получены нитрозил- и нитрозилнитритные производные, содержащие 4, 8 и 12 атомов палладия, карбамоильный комплекс и первый представитель карбонилсульфонатов палладия. Для нитрозилкарбоксилатов палладия получены производные комплексы с кетонильными и бисимидными лигандами, образующимися *in situ*. Впервые методами квантовой химии детально рассмотрены вопросы позиционной изомерии, олигомерии и электронного строения в полиядерных комплексах палладия с циклическими металлоостовами. Создан новый универсальный класс блочных катализаторов гомогенного окисления спиртов на основе нефилкарбоксилатов палладия, содержащих хелатирующие анионы N-гетероциклокарбоновых кислот. Существенно расширены представления о каталитической активности и потенциальных областях применения как катализаторов нитрозилкарбоксилатных комплексов палладия различного состава и ядерности. На основании полученных данных сформулирована новая концепция, описывающая строение полиядерных карбоксилатных комплексов палладия на основе *транс*-эффекта с определением относительного *транс*-эффекта нескольких лигандов (CO, NO, карбоксилат RCO_2^- , в том числе в зависимости от заместителя R) при мостиковой их координации.

Практическая значимость. Диссертационная работа О.Н. Шишилова представляет также значительный интерес с практической точки зрения. Разработанные методы синтеза разнообразных полиядерных комплексов палладия могут быть широко использованы в лабораторной практике. С этой точки зрения особый интерес представляют обнаруженные реакции, в ходе которых новые лиганды образуются *in situ* – в частности, образование енолятных лигандов из олефинов и ацетона, бисимидных из ацетонитрила и фенилимидных из бензола и ацетонитрила.

Данные по взаимодействию карбонилкарбоксилатов палладия с NO как модели совместной конверсии оксидов азота и углерода при очистке отходящих газов, могут быть использованы в разработке новых, более эффективных катализаторов очистки, поскольку позволяют уточнить механизмы соответствующих процессов на каталитически активных центрах используемых гетерогенных катализаторов, состоящих из нескольких атомов металла.

Практическую ценность имеют результаты, полученные при использовании карбонилкарбоксилатов палладия как катализаторов циклоприсоединения этилдиазоацетата к олефинам. Более ясное понимание роли палладийсодержащих соединений и принципиальная возможность использования комплексов палладия в формальной степени окисления (+1) будут способствовать расширению области применения данной реакции.

В работе описаны новые неofilкарбоксилатные комплексы палладия с N- и P-донорными лигандами, которые показали себя эффективными катализаторами селективного окисления спиртов. Реакция протекает в сравнительно мягких условиях, высокая селективность сохраняется для различных типов спиртов, а сами катализаторы являются блочными – т. е. легко могут быть «собраны» с заменой любого из лигандов (кроме алкильного), подстраиваясь под конкретные субстраты.

Полученные с использованием карбонилкарбоксилатов палладия как прекурсоров катализаторы Pd/Al₂O₃ продемонстрировали значимую активность в реакции глубокого гидрирования нафталина в декалин – промышленно значимом процессе, т. к. декалин является эффективным неполярным растворителем и компонентом высокоэнергетических топлив. Возможность управления размером частиц металла через варьирование карбоксилатных лигандов создает большие возможности для оптимизации катализаторов.

Достоверность полученных результатов: полученные результаты представляются достоверными. При синтезе и характеристике новых соединений использованы современные методы неорганической и физической химии, а также оборудование. Структуры всех соединений, охарактеризованных методом РСА монокристаллов, депонированы в Кембриджском банке структурных данных, в работе имеются соответствующие ссылки. Квантово-химическое моделирование проведено с использованием адекватных методов расчёта и соответствующих программных пакетов (Gaussian, Priroda). Также наблюдается хорошее совпадение характеристик соединений, полученных экспериментально и расчётным путём, что также говорит об их достоверности.

Научные положения диссертации **соответствуют паспортам специальностей** 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия. По специальности 1.4.1. Неорганическая химия области исследования: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, 3. Химическая связь и строение неорганических соединений, 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов. По специальности 1.4.4. Физическая химия области исследований: 1. Экспериментально-теоретическое определение

энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции, 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.

Замечания по работе.

- формулировка *цели работы* – «Создание фундаментальных основ процессов комплексообразования...» - я бы предложил так: *понимания принципов и механизмов* процессов и так далее; то же и в *научной новизне* – «позволил сформулировать основы процессов комплексообразования»;
- *обзор литературы*, стр. 49 – требует пояснения фраза «по механизму обратного донирования с разрыхляющей орбитали олефина на разрыхляющую орбиталь NO»;
- *теоретическая и практическая значимость*, п. 3 – «Электронные эффекты заместителей в карбоксилат-ионах ... могут быть оценены по величине pK_a соответствующей кислоты»;
- *обсуждение результатов* – почти нигде не указаны выходы химических реакций; более того, для многих реакций отсутствуют сами схемы реакций; например, на стр. 149 вверху приведена схема образования «Pd_{black}», в то время как ниже, при описании существенного для работы процесса, схемы нет;
- *обсуждение результатов*, Табл. 7 - откуда взяты данные о стерических коэффициентах?
- *обсуждение результатов*, стр. 122 – автор пишет, что кристаллы выращены долгим выдерживанием вещества в бензоле при ~4 °C, температура плавления бензола 5.5-5.6 °C;
- *обсуждение результатов* – предположение об образовании шестиядерного комплекса в случае тиглиновой кислоты, высказанное на стр. 126, не подтверждается на стр. 128 – стоило ли его вообще высказывать?
- *обсуждение результатов*, стр. 150 – требуется пояснение к высказыванию «приводит к уменьшению обратного донирования с металла на разрыхляющие орбитали карбоксилатной группы»;
- *обсуждение результатов*, стр. 154 – мне кажется преждевременным вывод о влиянии электронной природы того или иного заместителя в гетаренкарбоновой кислоте на структуру продуктов реакции с палладием на основании всего 4-х объектов;
- *обсуждение результатов, эксперимент* – автор в двух местах очень удачно применил масс-спектрометрию с МАЛДИ ионизацией; вопрос – нельзя ли было такой подход распространить на другие классы описываемых соединений? А также использовать ионизацию электроспреем?

- *обсуждение результатов, эксперимент* – для ряда комплексов постулируется существование Pd(I), что должно проявляться в спектрах ЭПР; этого не было сделано – почему?
- *редакторские и оформительские* – про общее наименование кислот, использованных в работе – либо *алкановая*, либо *алканкарбоновая*, но не «алкановая карбоновая»; «N-гетероциклокарбоновые кислоты» – правильное *гетаренкарбоновые кислоты*; стр. 18-19 – адамантильный радикал имеет состав $C_{10}H_{15}$; «в мокрых растворителях» (стр. 27); рис. 38 – лишний водород на фосфоре; рис. 46 – справа сверху лишний ацетат; рис. 56 и текст ниже – изображены как бы мостиковые ацетаты, а в тексте говорится, что они не взаимодействуют с палладием; рис. 84, 85, 176 – в некоторых структурах упущены кислороды; рис. 133 – вместо одного кротоната должен быть морфолин; на рис. 167 справа лишний азот; транскрипция на русский язык имени британского химика Judith Howard должна быть «Джудит»; изображения полиядерных комплексов со сложной стереохимией сделано неудачно – линии между атомами палладия затрудняют понимание, в ряде случаев стереохимические символы применены неверно (рис. 13, 47, 57, 59, 60, 62, 103, 116, 117, 135, 139, 146).

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают впечатления от высокого уровня представленной работы.

Заключение. В результате исследований, проведенных автором диссертации, достигнута поставленная цель работы – созданы фундаментальные основы понимания процессов комплексообразования в полиядерных карбоксилатных комплексах палладия в зависимости от свойств заместителя в карбоксилат-анионах для широкого круга лигандов, и с их помощью установлена связь между строением и направлением реакций таких комплексов с различными субстратами. Данный результат может быть квалифицирован как значимое научное достижение в области координационной и металлоорганической химии, и, следовательно, диссертация Шишилова О.Н. соответствует требованиям п. 9 Положения «О присуждении научных степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Результаты изложены грамотным научным языком и сопровождаются достаточным количеством экспериментальных данных. Автореферат достаточно полно отражает содержание работы. По теме диссертации опубликовано 20 статей, все – в журналах, входящих в международную систему цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК для опубликования научных результатов диссертаций по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия. Также по результатам работы подана 1 международная РСТ-заявка на патентование, работа доложена на профильных научных конференциях с опубликованием 32 тезисов докладов.

Таким образом, диссертационная работа Шишилова Олега Николаевича «Полиядерные карбоксилатные комплексы палладия с CO и NO» отвечает требованиям п.п. 9–11, 13, 14 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» в действующей редакции), предъявляемым к

диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а её автор Шишилов Олег Николаевич заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.1. Неорганическая химия и 1.4.4. Физическая химия.

Вацадзе Сергей Зурабович

Доктор химических наук (специальность 02.00.03/1.4.3. – Органическая химия)
профессор РАН, заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№ 2)
ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47
Телефон: +7 903 748-78-92, e-mail: vatsadze@ioc.ac.ru

«18» ноября 2022 г.

Подпись Вацадзе С.З. удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



/ Коршевец И.К. /

«18» ноября 2022 г.