

“УТВЕРЖДАЮ”

ВРИО Директора
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института
металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук,
академик РАН, профессор


Г.А. Абакумов

9 сентября 2014 г.

ОТЗЫВ ведущей организации на диссертацию **Кинжалова Михаила Андреевича**
«СОЧЕТАНИЕ ИЗОЦИАНИДНЫХ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ(II)
С АМБИДЕНТНЫМИ N,N- И N,O-НУКЛЕОФИЛАМИ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Кинжалова Михаила Андреевича посвящена изучению реакций изоцианидных комплексов палладия(II) с ароматическими моно- и диаминами, азаетероциклами, гидразидами карбоновых и сульфоновых кислот. Основной особенностью этих процессов является образование соединений палладия, содержащих аминокарбеновые лиганды различного строения. Соединения такого типа являются потенциальными катализаторами реакций кросс-сочетания (реакции Сузуки, Хека, Соногаширы) и поэтому представляют значительный теоретический и практический интерес. Каталитическая активность комплексов палладия в большой степени определяется строением карбенового лиганда, входящего в координационную сферу металла. Выявление зависимости между природой лигандов в комплексах палладия и их каталитическими свойствами является необходимым условием для разработки новых высокоэффективных каталитических систем. Известные к настоящему времени сведения по аминокарбеновым комплексам палладия и их каталитическим свойствам в реакциях кросс-сочетания свидетельствуют о целесообразности и важности дальнейшего развития исследований в указанной области. В связи с этим работа М.А. Кинжалова, направленная на разработку новых аминокарбеновых комплексов палладия с использованием реакций сочетания изоцианидных лигандов с азотсодержащими нуклеофилами в координационной

сфере металла и изучению их каталитических свойств в реакциях Сузуки и Соногаширы, несомненно, является актуальным исследованием.

Диссертационная работа М.А. Кинжалова изложена на 143 страницах и состоит из введения, обзора литературы (раздел 1), обсуждения полученных результатов (разделы 2-7), экспериментальной части (раздел 8), выводов и списка цитированной литературы из 88 наименований.

Во введении рассмотрено состояние проблемы к началу выполнения диссертационной работы и обоснована актуальность исследований. Сформулирована общая цель работы.

В разделе I обобщены литературные данные по строению изоцианидных комплексов металлов и реакциям *N*-нуклеофилов и *N,N*-полинуклеофилов с изоцианидными соединениями палладия. На основании анализа публикаций автором были определены основные задачи диссертационной работы, которые в ходе выполнения исследований были успешно решены.

В разделах 2-8 представлены полученные автором результаты. На первом этапе работы в качестве исходных реагентов синтезированы известные и ряд новых бис(изоцианидных) комплексов дигалогенидов палладия(II). Методом ЯМР и РСА установлено, что дибромидные комплексы, имеют *транс*-конфигурацию, тогда как для известных дихлоридных соединений характерна *цис*-конфигурация. При изучении реакционной способности бис(изоцианидных) комплексов установлено, что дибромидные производные не вступают в реакцию сочетания с нуклеофильными реагентами.

В дальнейшем исследовании было установлено, что хлориды *цис*-[PdCl₂(CNR)₂] (R = Су, *t*-Bu, Xyl, 2-Cl-6-MeC₆H₃) взаимодействуют с орто-фенилендиаминами (бензол-1,2-диамин, 4,5-диметилбензол-1,2-диамин, 4,5-дихлорбензол-1,2-диамин) и при соотношении реагентов 1:1 образуют ионные моноаминокарбеновые комплексы. В процессе реакции происходит нуклеофильное присоединение одной амино группы орто-фенилендиамина к изоцианидному лиганду с образованием аминокарбенового фрагмента, связанного с металлом карбеновым атомом углерода. Вторая амино группа орто-фенилендиамина координируется на палладий и вытесняет анион хлора во внешнюю координационную сферу. Таким образом, в катионной части комплекса образуется *C,N*-хелатный металлацикл. Кроме катионных комплексов в очень незначительных количествах были выделены нейтральные бис(карбеновые) соединения, образовавшиеся в результате присоединения обеих амино групп орто-фенилендиамина к изоцианидным лигандам. Реакции бис(изоцианидных) комплексов с двукратным избытком орто-фенилендиамина завершаются образованием бикатионных бис(аминокарбеновых) комплексов, в которых

оба аниона хлора находятся во внешней координационной сфере. Полученные соединения в растворе метанола обладают достаточно высокой электропроводностью. На основании сравнения значений электропроводности бис(карбеновых) комплексов и известных электролитов автор заключает, что в растворе бикатионные комплексы находятся в равновесии с монокатионными соединениями, содержащими в катионной части только один *C,N*-хелатный цикл, а во внешней сфере только один анион хлора. При изучении реакций бис(изоцианидных) производных с *орто*-аминофенолом и *орто*-аминобензиловым спиртом установлено, что в данном случае происходит образование только открытоцепных монокарбеновых комплексов палладия.

Следующий этап работы был посвящен исследованию реакций изоцианидных соединений палладия с α -аминозагетероциклами и с нуклеофилами, содержащими NH-центр в ароматической системе. Найдено, что реакции с участием 1*H*-3-амино-1,2,4-триазола, 2-аминотиазола, 2-аминобензтиазола, 2-аминобензимидазала, 2-аминопиразина приводят к образованию нейтральных биядерных аминокарбеновых комплексов. В отличие от этого взаимодействие с 3-амино-4-ацетил-5-метилпиразолом завершается образованием мооядерного комплекса с ионным строением. Установлено, что бис(изоцианидные) комплексы палладия вступают во взаимодействие с индазолом и 5-метилиндазолом и образуют ариламинокарбеновые металлокомплексы. Следует отметить, что реакции изоцианидных соединений палладия с нуклеофилами, содержащими NH-центр в ароматической системе, впервые обнаружены автором.

Задача заключительного этапа исследований заключалась в получении аминокарбеновых комплексов с гидрофильными свойствами и изучении их каталитических свойств в реакциях кросс-сочетания в водной и спиртовой среде. С этой целью были исследованы реакции бис(изоцианидных) соединений с гидразидами карбоновых и сульфоновых кислот. Показано, что взаимодействие между реагентами приводит к образованию большой серии гидразидоаминокарбеновых производных палладия, обладающих умеренной растворимостью в воде и устойчивых на воздухе. Найдено, что в растворе соединения обладают высокой электропроводностью. Подробно изучены каталитические свойства полученных комплексов в реакциях Сузуки в спиртовой и водной среде. Первоначально была проверена каталитическая активность в модельной реакции 4-броманизола с фенилборной кислотой. Все соединения проявили эффективные каталитические свойства. В дальнейшем было показано, что синтезированные катализаторы позволяют успешно проводить реакции с широким кругом субстратов и получать биарилы различного строения. Модельная реакция 4-иоданизола и фенилацетилена была использована для изучения каталитических свойств

гидразидаминокарбеновых комплексов палладия в реакциях Соногаширы в спиртовой среде. Установлено, что полученные соединения обладают достаточно высокой каталитической активностью и, кроме того, позволяют успешно проводить реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и терминальных ацетиленов без добавления солей меди в качестве со-катализаторов.

В разделе 8 (экспериментальная часть) описаны общие методики синтеза исходных реагентов и новых комплексов палладия, использованные физико-химические методы исследования и приведены подробные характеристики полученных в работе соединений.

Научная новизна и практическая значимость работы заключается в том, что установлены закономерности реакций изоцианидных производных палладия с различными ароматическими диаминами, которые были использованы для целенаправленного синтеза новых моно- и биядерных аминокарбеновых комплексов палладия. Показано, что тип образующихся соединений определяется природой исходного диамина и условиями синтеза. Обнаружена новая реакция бис(изоцианидных) соединений палладия с индазолом и 5-метилиндазолом, приводящая к образованию аза-аналогов ариламинокрбеновых комплексов палладия(II). Новые биядерные аминокрбеновые производные были выделены в реакциях изоцианидных комплексов с α -аминоазагетероциклами. Установлено, что взаимодействие гидразидов карбоновых и сульфоновых кислот с бис(изоцианидными) соединениями завершается образованием новых гидразидаминокарбеновых производных палладия, обладающих гидрофильными свойствами. На основе синтезированных соединений разработаны высокоэффективные каталитические системы для реакций кросс-сочетания Сузуки в водной и спиртовой среде, превосходящие по активности известные катализаторы. Показано, что гидразидаминокарбеновые комплексы могут быть использованы в качестве активных катализаторов реакций Соногаширы в спиртовой среде без применения медьсодержащих со-катализаторов.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

- цель и задачи работы было бы целесообразно указать во введении, а не в конце литературного обзора и, кроме того, включить пункты: «научная новизна и практическая значимость», «положения выносимые на защиту», как это сделано в автореферате;

- имеется ряд неточностей в оформлении, например, на стр. 22 есть ссылка на схему 1.16, которая в тексте отсутствует, на схеме 3.7 (стр. 50) приведена неверная нумерация соединений, после схемы 6.1 (стр. 72) следует схема 6.3 (стр. 77), а схема 6.2 в тексте не приводится;

- вызывает сожаление, что автор не рассматривает в литературном обзоре каталитические свойства известных аминокарбеновых комплексов, хотя в списке цитированной литературы приведена ссылка на обзорную статью (ссылка 61), в которой подробно обсуждается этот вопрос;

- на стр. 41, 49, 80 отмечается, что различные значения электропроводности синтезированных аминокарбеновых соединений палладия и известных электролитов свидетельствует о существовании в растворе нескольких нейтральных и ионных форм комплексов палладия, находящихся в равновесии. Сравнение значений электропроводности для различных электролитов, на наш взгляд, недостаточно для подтверждения существования равновесных процессов в растворах синтезированных комплексов и требуется проведение более подробных электрохимических исследований;

- недостаточно ясно, почему среди большого числа синтезированных аминокарбеновых производных палладия для изучения каталитических свойства в реакциях кросс-сочетания были выбраны только комплексы с гидразидоаминокарбеновыми лигандами.

Необходимо подчеркнуть, что сделанные замечания не носят принципиальный характер и не снижают высокой положительной оценки работы.

Таким образом, диссертационная работа М.А. Кинжалова является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В соответствии с поставленными задачами автором подробно изучены реакции изоцианидных комплексов палладия(II) с различными *N,N*- и *N,O*-нуклеофилами, приводящие к образованию аминокарбеновых металлокомплексов. В ходе исследований получено 69 новых аминокарбеновых производных палладия различных типов, строение основных представителей из каждого типа соединений установлено методом РСА. Показано, что металлокомплексы, образующиеся при взаимодействии изоцианидных соединений палладия с гидразидами карбоновых и сульфоновых кислот, являются активными катализаторами реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы.

Материалы диссертационной работы опубликованы в ведущих российских и международных химических журналах, рекомендованных ВАК РФ, и их **достоверность сомнений не вызывает**. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Выводы, сделанные по результатам работы, обоснованы.

Результаты, полученные М.А. Кинжаловым, представляют интерес для специалистов в области органической, координационной химии и металлокомплексного катализа и могут быть использованы в таких научных центрах как: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ИМХ им.

Г.А. Разуваева РАН, а также в лекционных курсах по химии элементоорганических и координационных соединений различных Высших учебных заведений Российской Федерации (МГУ, СПбГУ, МИТХТ, ННГУ, РХТУ, ЮФУ и др.).

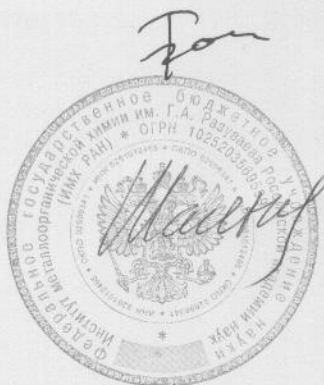
Считаем, что по своей научной новизне, практической значимости и объему полученных данных диссертационная работа Кинжалова М.А. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кинжалов Михаил Андреевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН от 9 сентября 2014 года, протокол № 10.

Заведующий лабораторией
металлоорганических
катализаторов ИМХ РАН,
докт. хим. наук, профессор

Подпись Л.Н. Бочкарева удостоверяю:
ученый секретарь ИМХ РАН,
кандидат химических наук

9 сентября 2014 г.



Л.Н. Бочкарев

К.Г. Шальнова