

Директору Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН  
академику М. П. Егорову

Я, Сидоров Алексей Анатольевич, д.х.н., проф., г.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Денисовой Екатерины Алексеевны **«Исследование динамической природы каталитических систем на основе N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в реакциях Мизороки-Хека и гидрирования»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в диссертационный совет 24.1.092.01 при ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., проф., г.н.с. Лаборатории  
химии координационных полиядерных  
соединений ИОХ РАН

 А. А. Сидоров

119991, Москва, Ленинский пр., 31

Тел.: +7 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

«19» октября 2021 г.



## Сведения об официальном оппоненте

**1. ФИО оппонента:** Сидоров Алексей Анатольевич

**2. Ученая степень и наименование отраслей науки, по которым им защищена диссертация:** д.х.н., проф., 02.00.01 – Неорганическая химия

**3. Список публикаций оппонента:**

1. Lutsenko, I. A., Yambulatov D. S., Kiskin M. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Efimov N. N., Babeshkin K. A., Khoroshilov A. V., Maksimov Y. V., Novichikhin S. V., Zueva E. M., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Mono- and tetranuclear Fe(II,III) complexes with primary 1,3-diaminopropane: Synthetic aspects, magnetic properties and thermal behavior // *Polyhedron*. – 2021. – V. 206. – Art. No. 115354.

2. Shmelev M. A., Gogoleva N. V., Sidorov A. A., Kiskin M. A., Voronina J. K., Nelyubina Y. V., Varaksina E. A., Korshunov V. M., Taydakov I. V., Eremenko I. L. Coordination polymers based on 3,5-di-tert-butylbenzoate {Cd<sub>2</sub>Eu} moieties // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – V. 515. – Art. No. 120050.

3. Shmelev M. A., Kiskin M. A., Voronina J. K., Babeshkin K. A., Efimov N. N., Varaksina E. A., Korshunov V. M., Taydakov I. V., Gogoleva N. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Molecular and Polymer Ln<sub>2</sub>M<sub>2</sub> (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy; M = Zn, Cd) Complexes with Pentafluorobenzoate Anions: The Role of Temperature and Stacking Effects in the Structure; Magnetic and Luminescent Properties // *Materials*. – 2020. – V. 13, I. 24. – Art. No. 5689.

4. Lutsenko I. A., Yambulatov D. S., Kiskin M. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Bekker O. B., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Mononuclear Cu(II), Zn(II), and Co(II) Complexes with 2-Furoate Anions and 2,2'-Bpy: Synthesis, Structure, and Biological Activity // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2020. – V. 46, I. 12. – P. 787-794.

5. Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Lysenko K. A., Zueva E. M., Efimov N. N., Ugolkova E. A., Maksimov Y. V., Imshennik V. K., Petrova M. M., Sidorov A. A., Eremenko I. L. A new heterometallic pivalate  $\{\text{Fe}_8\text{Cd}\}$  complex as an example of unusual «ferric wheel» molecular self-assembly // Dalton Transactions. – 2020. – V. 49, I. 43. – P. 15175-15179.
6. Lutsenko I. A., Kiskin M. A., Nelyubina Y. V., Primakov P. V., Shmelev M. A., Efimov N. N., Babeshkin K. S., Khoroshilov A. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Complexation  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+/3+}$  with primary diamines: Synthesis, structure and thermal properties // Polyhedron. – 2020. – V. 190. – Art. No. 114764.
7. Rubtsova I. K., Melnikov S. N., Shmelev M. A., Nikolaevskii S. A., Yakushev I. A., Voronina J. K., Barabanova E. D., Kiskin M. A., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Facile synthesis and structure elucidation of metal-organic frameworks with  $\{\text{ZnCa}\}$  and  $\{\text{Zn}_2\text{Ca}\}$  metal cores // Mendeleev Communications. – 2020. – V. 30, I. 6. – P. 722-724.
8. Shmelev M. A., Gogoleva N. V., Sidorov A. A., Nelyubina Y. A., Dolgushin F. M., Voronina Y. K., Kiskin M. A., Aleksandrov G. G., Varaksina E. A., Taydakov I. V., Eremenko I. L. Chemical Assembling of Heterometallic  $\{\text{Cd-M}\}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) Molecules with 3,5-Di-tert-butylbenzoate Bridges and N-Donor Ligands // ChemistrySelect. – 2020. – T. 5, I. 28. – C. 8475-8482.
9. Yambulatoev D. S., Nikolaevskii S. A., Kiskin M. A., Magdesieva T. V., Levitskiy O. A., Korchagin D. V., Efimov N. N., Vasil'ev P. N., Goloveshkin A. S., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Complexes of Cobalt(II) Iodide with Pyridine and Redox Active 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Single Ion Magnet Properties // Molecules. – 2020. – V. 25, I. 9. – Art. No. 2054.
10. Bazhina E. S., Gogoleva N. V., Aleksandrov G. G., Kiskin M. A., Efimov N. N., Bogomyakov A. S., Ugolkova E. A., Minin V. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Binding Features of  $\{\text{M}(3\text{d})(\text{cbdc})(2)\}$  Blocks ( $\text{M}(3\text{d})=(\text{VO})\text{-O-IV}, \text{Cu-II}; \text{cbdc}(2-)=\text{Dianion of Cyclobutane-1,1-Dicarboxylic Acid}$ ) in Formation of Heterometallic Structures with d-Metal Cations // ChemistrySelect. – 2018. – V. 3, I. 48. – P. 13765-13772.

11. Bazhina E. S., Aleksandrov G. G., Kiskin M. A., Korlyukov A. A., Efimov N. N., Bogomyakov A. S., Starikova A. A., Mironov V. S., Ugolkova E. A., Minin V. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. The First Series of Heterometallic Ln(III)-V-IV Complexes Based on Substituted Malonic Acid Anions: Synthesis, Structure and Magnetic Properties // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 47. – С. 5075-5090.

12. Nikolaevskii S. A., Evstifeev I. S., Kiskin M. A., Starikova A. A., Goloveshkin A. S., Novikov V. V., Gogoleva N. V., Sidorov A. A., Eremenko I. L. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium (II) pivalates // Polyhedron. – 2018. – V. 152. – P. 61-72.

**4. Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

**5. Занимаемая должность:** главный научный сотрудник

Почтовый адрес: 119991, Ленинский пр., 31

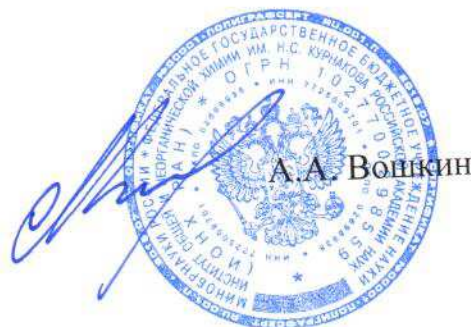
Телефон: +7 (495) 952-07-87 (общий)

Электронный адрес: sidorov@igic.ras.ru

Заместитель директора ИОНХ РАН,

Д.Х.Н.

«19» октября 2021 г.



## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе ДЕНИСОВОЙ Екатерины Алексеевны на тему: «Исследование динамической природы каталитических систем на основе N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в реакциях Мизороки-Хека и гидрирования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Денисовой Екатерины Алексеевны посвящена исследованию каталитических систем на основе комплексов палладия с N-гетероциклическими карбенами в реакциях Мизороки-Хека и трансферного гидрирования. Целью работы было исследование динамической природы катализа в системе палладий/N-гетероциклический карбен, подтверждение возможности реализации молекулярных и наноразмерных каталитических систем путем их взаимопревращения. Для достижения поставленной цели автором использован широкий спектр экспериментальных методик и квантовохимические расчеты.

**Актуальность темы исследования.** N-гетероциклические карбены (NHC) зарекомендовали себя эффективными лигандами в гомогенном катализе переходными металлами. Они привлекают внимание исследователей во всем мире благодаря разнообразию соединений этого типа и высокому потенциалу их применения в реакциях кросс-сочетания, C-N функционализации, Мизороки-Хека, метатезиса, образования связи углерод-гетероатом, синтеза биологически активных молекул и разработки передовых материалов.

Многие каталитические процессы были связаны с формированием наночастиц палладия, формирующихся при участии карбеновых комплексов и различных продуктов их превращений. Формирование металлических наночастиц было подтверждено для различных систем карбеновых комплексов. Нахождение условий и установление механизма формирования наночастиц металла является важнейшим условием для настраивания режима катализа (молекулярный или наноразмерный) в зависимости от требований конкретной задачи. По этой причине рациональный дизайн катализаторов невозможен или значительно затруднен без знания о каталитически активном центре и без понимания возможных путей динамического взаимопревращения каталитических частиц.

**Научная новизна.** Показано, что каталитически активные формы палладия, образующиеся из комплексов Pd/NHC, играющих роль

прекатализаторов реакции Мизороки-Хека, представляют собой ионные соединения типа  $[\text{NHC-R}]^+[\text{NHC-PdX}_3]^-$ . Предложена методика определения динамических трансформаций Pd/NHC комплексов в реакции трансферного гидрирования с помощью  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Данный подход предполагает использование  $^{13}\text{C}$ -метки в C2-положении имидазольного фрагмента Pd/NHC, поскольку данный карбеновый атом углерода служит уникальной характеристикой связи M-NHC. Впервые экспериментально продемонстрирована обратимость R,R'-NHC сочетания с использованием предварительно синтезированных наночастиц палладия. Вымывание NHC-содержащего комплекса Pd с поверхности Pd наночастиц, наблюдаемое в реакции с азолиевыми солями, служит доказательством нано-молекулярной трансформации в изучаемой системе.

**Практическая значимость.** Разработан эффективный подход регенерации гомогенного Pd/NHC катализатора из реакционной смеси в реакции Мизороки-Хека. Выявление природы активных частиц является ключевым требованием для успешной регенерации катализатора. Выполнен дизайн нового типа катализатора для реакции Мизороки-Хека. Впервые разработана методология рециклизации гомогенного Pd/NHC катализатора в реакции Мизороки-Хека через ионные комплексы. Выполнен синтез широкого ряда арилированных олефинов с использованием катализатора нового типа. Впервые показано, что гибридные металл-NHC-наночастицы образуются *in situ* из молекулярных Pd/NHC комплексов в условиях трансферного гидрирования и действуют как наноразмерные катализаторы, вследствие чего температура исследуемой реакции трансферного гидрирования алкинов может быть снижена со 145 °C до 75 °C.

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопия, двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, электронная микроскопия, элементный анализ, хроматографические и рентгеновские методы исследования) и согласованностью полученных результатов для различных методов. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей и книг.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и 6 тезисах докладов.

Представленная диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 45 рисунков, 29 схем и 11 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 282 источника.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость.

В обзоре литературы описаны и систематизированы традиционные и современные представления о реакциях, катализируемых комплексами M/NHC, освещены проблемы рационального дизайна и вторичного использования катализаторов M/NHC.

В экспериментальной части приведены инструментальные и методические аспекты диссертационной работы, а также описаны синтетические процедуры и методики проведения экспериментов.

Был проведен анализ каталитической реакции Мизороки–Хека: арилирования бутилакрилата иодбензолом в присутствии молекулярного комплекса  $[\text{NHC-PdI}_2\text{py}]$ , с метильными заместителями при атомах азота карбенового лиганда. После достижения 99 % выхода бутилциннамата из продуктов реакции было выделено ионное соединение  $[\text{N}^+\text{HC-Ph}][\text{NHC-PdI}_3]^-$ . Использование уже этого соединения в реакции Мизороки–Хека между иодбензолом и бутилакрилатом в аналогичных условиях обеспечивало полную конверсию реагентов в целевой продукт без деградации катализатора. Поскольку известно, что идентификация продуктов, выделенных из реакционной среды, не всегда дает точное представление о реальных «участниках» каталитической реакции, диссертантом было синтезировано указанное ионное соединение в чистом виде. Оно обеспечивало такую же каталитическую активность, что и выделенное из продуктов реакции арилирования бутилакрилата иодбензолом в присутствии комплекса  $[\text{NHC-PdI}_2\text{py}]$ .

Ионное соединение было успешно повторно использовано в течение пяти циклов без потери активности. Таким образом, анионные комплексы Pd с катионами  $[\text{NHC-Ph}]^+$  представляют собой класс ранее неописанных стабильных рециклизуемых катализаторов реакции Мизороки–Хека.

После изучения возможности рециклизации был оценен синтетический потенциал реакции Мизороки–Хека для ионной среды в разбавленных смесях. Диссертантом был получен ряд продуктов арилирования с использованием арилирующих агентов с электронодонорными и электроноакцепторными заместителями. Полученные данные о каталитической активности анионного карбенового комплекса палладия с азолиевым катионом, несомненно, перспективны для разработки новых катализаторов.

Для исследования наноразмерной природы катализа в реакции гидрирования была проведена реакция трансферного гидрирования дифенилацетилена в системе ДМФА/КОН с использованием синтезированного палладиевого карбенового комплекса  $[\text{NHC-PdCl}_2\text{py}]$  с 2,6-диизопропильными заместителями у атомов азота карбенового лиганда, содержащего, кроме того,  $^{13}\text{C}$ -метку по второму положению имидазольного кольца. Полученные данные показывали, что каталитическую активность

проявляют палладиевые наночастицы (Pd NPs), образующиеся при разрушении исходного карбенового комплекса.

С целью определения влияния структуры ННС-лиганда на каталитическую активность комплексов Pd/ННС была поставлена серия экспериментов. Было установлено, что протекание гидрирования практически не зависит от структуры исходного молекулярного комплекса. Данный факт является косвенным подтверждением того, что связь Pd-ННС не сохраняется в структуре палладиевых соединений в реакционных смесях.

Методом РФЭС был проведен сравнительный анализ наночастиц, образовавшихся в реакции гидрирования при разных температурах. Согласно полученным данным, доля атомов Pd<sup>0</sup> в образце, отобранном из нагретой до 145 °С реакционной смеси, составляет 87 %. Pd NPs, отобранные при 75 °С содержат только 25 % атомов Pd<sup>0</sup> и 75 % атомов Pd<sup>II</sup>. То есть в зависимости от температуры образуются качественно разные Pd NPs. Наночастицы, полученные при высокой температуре, в основном состоят из атомов палладия, способных катализировать реакцию гидрирования, тогда как частицы палладия, отобранные из низкотемпературной реакции, состоят из неактивных атомов Pd<sup>II</sup>.

Полученные диссертантом результаты убедительно показывают, что в случае исследуемых реакций трансферного гидрирования имеет место гетерогенный катализ на активных металлоцентрах палладиевых наночастиц. Убедительным доказательством этого служит предварительное получение наночастиц палладия из молекулярного карбенового комплекса при нагревании исходного комплекса в ДМФА до 140°С или при использовании сильных восстановителей при комнатной температуре. Полученные таким образом наночастицы являлись катализаторами реакций трансферного гидрирования.

Для того, чтобы установить, каким образом ННС-модификация поверхности палладиевых частиц влияет на их каталитическую активность, были проведены квантово-химические расчеты поверхностей потенциальных энергий реакции гидрирования, катализируемой различными палладиевыми кластерами.

Исследование перехода между наноразмерной и молекулярной системами на примере активации связи CH<sub>3</sub>-ННС, катализируемой наночастицами палладия, было проведено в модельной реакции, отражающей взаимодействие Me-замещенного исходного соединения с иодбензолом в присутствии эквимольного количества палладия из разных источников.

Появление фрагмента Pd-ННС в моноядерном комплексе служит доказательством разрыва связи С-С в соли под действием Pd NPs. Обнаруженный процесс является первым примером вымывания металла из палладиевых наночастиц под действием ННС-лиганда.

При чтении работы возникли замечания:

1. Раздел «Исследование молекулярной природы катализа в реакции Мизороки Хека» начинается с описания реакции арилирования



- бутилакрилата иодбензолом, катализируемой молекулярным карбеновым комплексом [NHC-PdI<sub>2</sub>py]. Однако доказательств каталитической активности его не приводится, хотя и совсем отрицать ее, вероятно, нельзя. Приведенные данные убедительно свидетельствуют скорее только в пользу каталитической активности ионного соединения, которое образуется в реакционной смеси.
2. На стр. 6 автореферата не очень корректно говорится «о двух соединениях ионной природы», тогда как это анион и катион одного ионного соединения. Далее это соединения называется ионным комплексом, что с точки зрения терминологии координационной химии не совсем правильно, поскольку это ионное соединение, образованное анионным карбеновым комплексом палладия и органическим катионом.
  3. Неудачно дана иллюстрация строения соединения **5** по данным РСА. Анион и катион взяты из разных файлов, и даже стиль графики разный. Сообщая на стр. 66 Диссертации то, что катион и анион соединения **5** образуют «тесную ионную пару», было бы логично это продемонстрировать иллюстрацией фрагмента кристаллической упаковки.
  4. На стр.66 диссертации неудачная фраза о том, что «Появление ионного комплекса в реакционной смеси было подтверждено его независимым синтезом из...». На самом деле речь идет о подтверждении каталитической активности ионного соединения.
  5. Приведенная методика синтеза ионного соединения **5**, позволяет сочетать с анионным комплексом палладия самые различные катионы, в том числе и катионные комплексы палладия или других металлов. Понятно, что исследовать всё в рамках одного исследования невозможно. Но прямой синтез катализатора в данном случае является несомненным достижением, вероятно можно сочетать с анионным комплексом палладия самые разные катионы, поэтому даже просто указать на возможность варьирования катиона было бы целесообразно.
  6. На стр. 84 оценивается (качественно: лучше-хуже-намного хуже) каталитическая активность комплекса **4a**, палладиевой черни, полученной из него и растворов, в которых «что-то осталось». Указывается на очень быстрое исчезновение комплекса из раствора за счет восстановления палладия и формирования наночастиц. Насколько вообще имеет смысл говорить о каталитической активности именно комплекса? Может быть каталитическая активность связана с началом формирования наночастиц черни? В этот момент их поверхность, вероятно, максимальна. Агломерация наночастиц будет закономерно сопровождаться уменьшением поверхности. Поэтому возможно говорить о меньшей каталитической активностью следует с осторожностью, поскольку она может быть связана с уменьшением на порядок концентрации (количества) активных металлоцентров.

Ситуацию прояснило бы нахождение молекулярного комплекса близкой природы, который был бы устойчив в условиях трансферного гидрирования. В значительной степени ситуацию проясняют результаты гидрирования в более мягких условиях, приведенные на стр.90. Они показывают, что в более мягких условиях, которые обеспечивают сохранение молекулярного карбенового комплекса продукт реакции не образуется. Вероятно, это свидетельствует о малой вероятности гомогенного катализа в реакции трансферного гидрирования. Примерно к такому же выводу вроде бы фактически приходит и диссертант, отмечая, что не более 3% продукта может образоваться во время одновременного протекания каталитической реакции по гомогенному и гетерогенному механизму.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация Денисовой Екатерины Алексеевны «Исследование динамической природы каталитических систем на основе N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в реакциях Мизороки-Хека и гидрирования» Соответствует паспорту специальности «Органическая химия» в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами. 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор

Денисова Екатерина Алексеевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент  
главный научный сотрудник лаборатории  
химии координационных полиядерных соединений  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор



Сидоров Алексей Анатольевич

12 ноября 2021 г.

19991, Москва, Ленинский просп., 31.

Тел.: 8 (495) 952-07-87

e-mail: [sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки Сидорова А.А. УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник протокольного отдела ИОНХ РАН



Зименкова Мария Владимировна