

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу **Немыгиной Надежды Андреевны** на тему «**Моно- и биметаллические катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для реакции кросс-сочетания Сузуки**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Немыгиной Надежды Андреевны представляет собой объемное экспериментальное исследование в области разработки гетерогенных каталитических систем для реакции кросс-сочетания Сузуки с целью оптимизации методики проведения реакции и повышения эффективности процесса.

Реакция кросс-сочетания Сузуки с момента своего открытия привлекает внимание ученых, поскольку позволяет получать лекарственные препараты, косметические средства, пестициды, гербициды, фунгициды, структурные фрагменты для реакций тонкого органического синтеза и синтезировать новые материалы и соединения. В соответствии с концепцией устойчивого развития к современным химическим производствам предъявляются требования, направленные на минимизацию затрат и снижение технологических отходов, в том числе возникающих на этапе отделения катализатора. С этой точки зрения переход от гомогенного к гетерогенному катализу, несомненно, представляет собой *актуальную задачу* современной промышленной органической химии.

Новизна работы определяется значимыми результатами, полученными в ходе выполнения диссертационной работы. Проведено систематическое исследование роли природы прекурсора металла, содержания палладия и стадии восстановления на свойства Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС). Получены важные сведения о связи каталитической активности с соотношением Pd^{2+}/Pd^0 в активном центре катализатора. Впервые проведен синтез AuPd/СПС катализаторов для реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты. В работе получены важные сведения о роли золота в формировании активных центров, которые могут быть использованы и для объяснения промотирующей роли золота в биметаллических системах.

Диссертационная работа имеет общепринятую структуру и состоит из введения, трех глав, перечисления результатов и выводов, списка использованной литературы. Материал диссертации изложен на 141 странице машинописного текста, включает 69 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 136 наименований.

В первой главе диссертационной работы представлен литературный обзор по использованию различных палладий-содержащих каталитических систем в реакции Сузуки. В литературном обзоре отражена важность перехода от гомогенных каталитических систем к безлигандным и гетерогенным катализаторам. Рассмотрены различные типы носителей для Pd-содержащих катализаторов, приведены имеющиеся в литературе сведения о стабильности описанных систем, возможностях их неоднократного повторного использования и отделения от реакционной среды. В литературном обзоре уделено внимание механизму реакции и использованию комплексов и наночастиц золота в реакции кросс-сочетания, а также имеющимся сведениям по использованию биметаллических систем.

Вторая глава (Методы и методики экспериментов и анализов) дает подробное представление о выполнении работы. Глава содержит описание методик синтеза и исследования каталитических систем, а также подробное описание методик проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции. Оценивая главу в целом, можно отметить, что достоверность полученных результатов исследований не вызывает сомнений.

Третья глава (Результаты и обсуждение) диссертационной работы содержит результаты проведенных исследований и их обсуждение. Проведенная автором экспериментальная работа разделена на исследование физико-химических свойств каталитических систем, оптимизацию условий проведения каталитической реакции, в том числе и определение возможности повторного использования катализаторов, а также использование PdAu/СПС для повышения эффективности превращения 4-броманизола. В заключении этой главы автор проводит общий анализ полученных результатов и предлагает схему механизма протекания реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой.

Основные результаты работы и выводы в достаточной степени обоснованы при обсуждении и анализе полученных результатов. Среди новых и наиболее важных достижений автора диссертации можно выделить следующие:

– получены важные сведения о процессе формирования каталитически активных центров и электронном строении металла в системе Pd/СПС. Установлена линейная зависимость конверсии 4-броманизола от соотношения Pd^{2+}/Pd^0 . На основании исследования методом РФЭС катализаторов до и после реакции выявлено перераспределение частиц палладия в объеме полимерного носителя и изменение соотношения окисленных форм палладия.

– показано, что биметаллические AuPd катализаторы содержат частицы со структурой ядро-оболочка, причем толщину слоя палладия можно варьировать.

– установлено, что $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ является оптимальным предшественником активного компонента. Определены оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие высокую конверсию 4-броманизола.

– предложена схема протекания реакции, учитывающая гомогенный механизм реакции кросс-сочетания и присутствие гетерогенных центров Pd(0).

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание работы. Выводы по диссертационной работе закономерны и обоснованы. Основные результаты представленной работы прошли обсуждение на российских и международных научных конференциях различного уровня. Проведённые исследования легли в основу научно-обоснованных технических решений, о чем свидетельствуют 2 патента на изобретение.

По рассматриваемой диссертационной работе Немыгиной Надежды Андреевны имеются некоторые замечания:

1. Литературный обзор написан в форме перечисления и не заканчивается обобщением и анализом представленного материала, хотя эта работа была проведена, что, несомненно, крайне положительно характеризует автора. Было бы более логично выделить проведенный анализ в отдельную главу, а не помещать его в описание экспериментальной части.
2. Не совсем удачно выбраны обозначения образцов, поскольку они просто пронумерованы. По этой причине при рассмотрении результатов приходится все время возвращаться к таблицам 2.1 и 2.2. В качестве пожелания на будущее хочется отметить, что лучше в обозначении отразить важные и варьируемые параметры (содержание металла, природа прекурсора), а вот обозначение носителя, который везде одинаковый, вполне можно сократить или опустить.
3. В таблицах 2.1 и 2.2 не уточнены единицы измерения содержания металлов, вероятно, имеются в виду массовые %. Таблицы 2.1. и 2.2 хорошо было бы дополнить сведениями об общем содержании металлов после проведения каталитических испытаний. Эти результаты позволили бы судить о том, происходит ли вымывание активного компонента в раствор. К сожалению, эти данные в работе не приведены.

4. В работе не указано, сколько частиц использовали для построения распределения частиц по размерам по данным ПЭМ? Не приведена формула для расчета среднего размера частиц. По всей видимости, D_{cp} – средний размер по количеству частиц. Это следовало бы уточнить, поскольку для характеристики катализаторов часто используют еще и средневзвешенный объемно-поверхностный диаметр (d_{vs}).

5. Одним из основных методов, на результаты которого опирается автор при объяснении каталитической активности, является РФЭС. Ввиду низкого содержания Pd в образцах и его распределения по объему СПС Pd3d РФЭС спектры наблюдаются шумными. Разложение таких спектров на многочисленные компоненты, близкие по энергии связи, представляется не совсем удачным, т.к. характеризуется высокой погрешностью в определении положения и интенсивности компонент. Присутствие кластеров Pd с числом атомов до 13 (стр. 70) не подтверждено, в том числе и методом ПЭМ. Было бы логичнее разложить пики в спектрах РФЭС на компоненты, соответствующие только Pd²⁺ и Pd⁰. К тому же в результате анализа каталитической активности, как замечает сам автор, при рассмотрении зависимости конверсии от отношения Pd²⁺/[Pd⁰(частицы+кластеры)] наблюдается линейная зависимость. Важность именно электронного состояния палладия отражена автором и в выводе №4.

6. Не совсем удачным и обоснованным представляется обработка кинетических экспериментальных данных и расчет значений константы скорости по уравнению реакции третьего порядка. Выбор кинетического уравнения основывается на результатах работы S.B. Kedia, M.B. Mitchell // Org. Process Res. Dev. 2009, v.13, pp.3420-428 (ссылка [106] в диссертационной работе), хотя в литературном обзоре автор высказывает сомнения относительно предположения о лимитирующей стадии, предложенном в работе [106]. Реакции третьего порядка встречаются редко. Проведенное в работе сравнение возможно в рамках экспериментов, идентичных по условиям, но в этом случае следовало бы оперировать термином «эффективная», или «наблюдаемая», константа скорости.

7. При синтезе биметаллических катализаторов в образцах обнаружены крупные металлические частицы размером от 10 до 40 нм, которые не наблюдали для монометаллических Pd катализаторов. Из текста работы не совсем ясно, почему при нанесении золота происходит формирование крупных частиц золота и связано ли это как-то с природой соли металла или со свойствами СПС? Также для биметаллических систем было бы целесообразно определить электронное состояние металлов.

8. Отдельно хочется выделить замечания по поводу сокращений, которые лучше было бы вынести в отдельный список:

- Неудачно использовано сокращение метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, при чем в тексте используется два сокращения для этого метода: «ЭРС» (стр.6) и «ЭДРС» (стр.58), в русскоязычной литературе более широко используется сокращение «ЭДС»
- На стр. 9 для N,N-диметилацетамида приведено сокращение как на русском, так и на английском языке, что в тексте совершенно не нужно
- Приведенные на стр.9 сокращения растворителей, кроме ТГФ и ДМФ, далее в тексте не встречаются, а ТГФ расшифровывается второй раз на стр.49
- Неудачно выбрано сокращение «РФА» для рентгенофлуорисцентного анализа, так как автор использует его и для рентгенофазового анализа.

9. Текст диссертационной работы не лишен опечаток, мелких неточностей и несогласований.

Некоторые из них:

- В тексте встречаются архаизмы, например, «поташ и сода» (стр.9), которых следует избегать
- В литературном обзоре в подписях к некоторым рисункам отсутствуют ссылки
- Непонятно, к каким данным относится ссылка (*) в таблице 1 (стр.10); а также номер таблицы должен быть «1.1»
- Корректно было бы привести ссылку на программу по обработке микрофотографий ImageJ: [Rueden, C. T.; Schindelin, J. & Hiner, M. C. et al. (2017), "ImageJ2: ImageJ for the next generation of scientific image data", *BMC Bioinformatics* 18:529] если использовалась версия ImageJ2, или [C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, *NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nature Methods*, 9 (2012) 671] для версии ImageJ 1.x.
- В тексте встречается транслитерация английских терминов, имеющих эквивалент на русском языке. Например, «метод импрегнации» и «импрегнированный катализатор» в русскоязычном тексте имеет эквивалент «метод пропитки» и «пропиточный катализаторов» (или «катализатор, полученный методом пропитки»)
- Изображения обзорных спектров РФЭС представлены с низким качеством.

Перечисленные замечания не снижают высокий научный уровень и практическую значимость рецензируемой работы.

Таким образом, диссертационная работа **«Моно- и биметаллические катализаторы на основе сверхсшитого полистирола для реакции кросс-сочетания Сузуки»** является

законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной научно-технической проблемы поиска эффективных катализаторов реакции кросс-сочетания, что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Немыгина Надежда Андреевна**, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент,

Доцент кафедры физической химии

Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Кандидат химических наук



Голубина Елена Владимировна

12.07.2019

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Телефон: +7 (495) 939-33-37

E-mail: golubina@kge.msu.ru,

Подпись к.х.н. Голубиной Е.В. заверяю

и.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова,
чл.-корр. РАН, профессор



Кузьмичев С.Н.