

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

ТАРАН ОКСАНЫ ПАВЛОВНЫ

на диссертацию

НЕМЫГИНОЙ НАДЕЖДЫ АНДРЕЕВНЫ

**«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 Н.А. посвящена созданию активных и стабильных при многократном использовании каталитических систем на основе сверхсшитого полистирола и палладия, применяемых в реакции Сузуки.

Анализ современного состояния химической и фармацевтической промышленности позволяет однозначно утверждать, что каталитическая реакция кросс-сочетания Сузуки является одной из наиболее важных в тонком органическом синтезе. От эффективности проведения этой реакции зависят технико-экономические показатели производства конечной продукции. Традиционно в качестве катализаторов реакции Сузуки используют гомогенные комплексы палладия, обеспечивающие высокую скорость реакции. Однако гомогенные катализаторы имеют ряд недостатков. Основным недостатком является невозможность их повторного использования, что приводит к потерям дорогостоящего металла, лигандов и загрязнению целевого продукта. В качестве альтернативы гомогенным комплексам палладия предложены безлигандные гетерогенные каталитические системы. Недостатком таких систем является снижение каталитической активности, которое можно объяснить необратимым вымыванием палладия в раствор.

В этой связи, очевидной является необходимость разработки новых типов катализаторов на основе полимерных носителей, обеспечивающих достижение более высоких показателей активности и стабильности при проведении реакции Сузуки, а также выполнения физико-химических и кинетических исследований, направленных на изучение и оптимизацию разрабатываемых каталитических систем.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что тема диссертационной работы Немыгиной Н.А., безусловно, актуальна. Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, находятся в русле современного направления развития химической технологии.

Диссертационная работа Немыгиной Н.А. состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованных литературных источников, включающего 136 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Диссертационная работа изложена на 141 странице печатного текста и содержит 69 рисунков и 23 таблицы.

Во введении автором обоснована актуальность избранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приводятся сведения о научной новизне и практической значимости проведенных исследований.

В первой главе "Литературный обзор" обобщены имеющиеся в литературе данные, сформулированы закономерности реакции Сузуки, приведены особенности проведения реакции в различных условиях, проанализированы данные по использованию различных безлигандных катализаторов в процессе кросс-сочетания, рассмотрена возможность использования монометаллических Au-содержащих и биметаллических (Au-Pd) катализаторов, а также рассмотрен механизм реакции.

Во второй главе "Методы и методики экспериментов и анализов" приведены методики синтеза и восстановления моно- и биметаллических катализаторов на основе свёрхсшитого полистирола марки MN100, методики физических исследований катализаторов; описаны установки, которые применялись для проведения реакции кросс-сочетания Сузуки, методика анализа реакционных растворов; приведены характеристики использованных реактивов и материалов.

Третья глава работы («Результаты и их обсуждение») является основной в данной диссертационной работе, она включает в себя результаты выполненных автором физико-химических исследований и испытаний в реакции Сузуки разработанных моно- и биметаллических катализаторов на основе свёрхсшитого полистирола. В результате проведенного исследования было установлено, что Pd-содержащие катализаторы на основе свёрхсшитого полистирола принадлежат к катализаторам так называемого "коктейльного" типа, так как в них содержится несколько форм палладия, согласно данным РФЭС. Таким образом, в зависимости от того, какой тип палладия (Pd(II) или Pd(0)) преобладает в составе исходного катализатора, он может либо отвечать за наблюдаемую каталитическую активность, либо являться источником каталитически активных форм.

В случае невосстановленных катализаторов серии Pd/MN100 катализатор, вероятно, вступает в реакционный цикл на стадии формирования комплекса между Pd(II) и фенилбороновой кислотой, предварительно активированной эквимольным количеством гидроксида натрия (стадия трансметаллирования), за которым следует формирование 4-метоксибифенила (стадия восстановительного элиминирования). При этом сформировавшийся Pd(0) осаждается в порах полимерного носителя в форме наночастиц, что подтверждено данными ПЭМ для катализатора Pd/MN100-2. При этом предполагается, что трансметаллирование, которое происходит при участии фенилбороновой кислоты, отвечает за формирование не только 4-метоксибифенила, но также и побочного продукта – бифенила.

Для восстановленного катализатора Pd/MN100, содержащего преимущественно палладий в форме наночастиц Pd(0), также предполагается гомогенный механизм реакции. Однако катализатор в данном случае вступает в каталитический цикл со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0), из-за чего скорость превращения 4-броманизола при использовании восстановленных катализаторов серии Pd/MN100 существенно ниже по сравнению с невосстановленными. Кроме

того, согласно данным ПЭМ, после однократного использования в реакции Сузуки уменьшается диаметр наночастиц, что, вероятно, связано с переходом Pd(0) в Pd(II).

В случае использования биметаллических Au-Pd катализаторов автором работы показано, что реакция Сузуки начинается на поверхности наночастиц со стадии окислительного присоединения 4-броманизола к Pd(0). При этом при облучении биметаллических образцов волнами в видимой области спектра эта стадия ускоряется за счет переноса на палладий возбужденных электронов. Кроме того, золото способствует ускорению переосаждения Pd на поверхность биметаллических частиц.

Основные научные результаты диссертационной работы Немыгиной Н.А., определяющие её новизну, состоят: в разработке новых гетерогенных моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола для реакции кросс-сочетания Сузуки; уточнении данных о механизмах формирования частиц Pd и Au-Pd в полимерной матрице сверхсшитого полистирола и состоянии металла в катализаторе, на основе результатов проведенного исследования катализаторов физическими методами; предложенной гипотезы о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки на моно- и биметаллических катализаторах на основе сверхсшитого полистирола.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на международных и всероссийских научно-технических конференциях. По материалам диссертации опубликовано 46 работ, в том числе 11 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты проведенных экспериментальных исследований легли в основу разработок "Способ получения 4-метоксибифенила реакцией Сузуки-Мияура" и "Способ получения полимерсодержащего катализатора реакции Сузуки", которые были защищены охранными документами РФ на изобретения.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Диссертация Немыгиной Н.А., несомненно, представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, однако у оппонента имеются следующие вопросы и замечания относительно содержания и оформления работы.

1. В главе 2 в подтверждение выбора конкретной марки используемого носителя сказано, что "поскольку в большинстве работ, посвященных созданию гетерогенных, гетерогенизированных и квази-гомогенных палладий-содержащих катализаторов реакции Сузуки в состав носителя/стабилизатора входят гетероатомы, обычно азот [116, 118 - 125], то предпочтительным является использование в качестве носителя СПС, функционализированного аминогруппами, то есть СПС марки MN100". Проводились ли автором экспериментальные исследования в подтверждение этого тезиса? И установлена ли связь между наличием и природой гетероатомов в носителе и показателями активности и стабильности синтезируемых катализаторов?
2. В работе излишне детально описаны методики выполняемых экспериментальных исследований, в том числе методики физико-химических испытаний разработанных каталитических систем. Вместо этого было бы

логичнее более подробно остановиться на описании полученных результатов и на их обсуждении.

3. При описании результатов исследования влияния скорости перемешивания автор утверждает, что во всем выбранном диапазоне скоростей перемешивания (от 200 до 800 качаний в минуту) отсутствуют внешнедиффузионные ограничения. Вместе с тем, из таблиц 3.6 и 3.7 следует, что интенсивность перемешивания оказывает определенное влияние на показатели активности и селективности процесса, что при неизменности других условий реакции может указывать на протекание реакции в диффузионной области. Можно ли считать в этой связи достоверным утверждение автора об отсутствии диффузионных ограничений при скорости перемешивания 800 двусторонних качаний в минуту?
4. В связи с тем, что автор позиционирует свою работу как основу для усовершенствования технологии получения биариллов реакцией кросс-сочетания Сузуки, возникает следующий вопрос. Имеется ли подтверждение эффективности разработанных моно- и биметаллических катализаторов, основанное на результатах их апробации в лабораторном или опытно-промышленном масштабе?
5. В тексте диссертации имеются неверно переведенные с английского термины и не удачные выражения. Например: «характеризация» вместо «исследование физико-химическими методами», «тестирование» вместо «испытания», «сильное основание (NaOH) в количестве 1.5 ммоль» вместо «концентрацией 1.5 ммоль», «кинетическое уравнение способно достаточно точно описать», «при облучении биметаллических образцов волнами в видимой области спектра» и др.

Указанные вопросы и недостатки не влияют на высокую оценку работы в целом. Цель проводимых автором исследований, теоретические и экспериментальные методы решения поставленных задач, а также заключительные выводы логически связаны и оптимальны. Представленное систематическое исследование может служить научной основой для усовершенствования технологии получения биариллов реакцией кросс-сочетания Сузуки.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Немыгиной Н.А., соответствует п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842). Представляемая диссертация является законченным научно-квалификационным исследованием. Разработаны и исследованы моно- и биметаллические Pd-содержащие катализаторы на основе свёрнутого полистирола для реакции кросс-сочетания Сузуки, что можно классифицировать как решение крупной научной проблемы, имеющей важное значение для развития экономики страны. Автор диссертационной работы, Немыгина Надежда Андреевна,

бесспорно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор РАН

Заместитель директора по научной работе

Института химии и химической технологии СО РАН

- обособленного подразделения ФГБНУ

"Федеральный исследовательский центр

"Красноярский научный центр

Сибирского отделения Российской академии наук"



Таран О.П

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – химическая кинетика и катализ

Контактные данные:

Телефон: (391) 205-19-46; Факс: (391) 249-41-08

E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

Адрес места работы:

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24

ФГБНУ "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН