

Мех. N 12104-193/2171,2-14
07 08.07.19

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук (ИОХ РАН)

академик Бгоров М.П.

_____ 07 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

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

Диссертация Немыгиной Н.А. посвящена созданию новых безлигандных катализаторов на основе солей и наночастиц палладия, стабилизированных в полимерном окружении сверхсшитого полистирола, использование которых позволяет достичь высокой эффективности проведения реакции кросс-сочетания Сузуки. Актуальность выбранной тематики объясняется возрастающими потребностями в продукции химико-фармацевтической промышленности, в которой присутствуют антибиотики, противораковые препараты, противовоспалительные препараты и другие биологически активные соединения. Изученная диссертантом каталитическая реакция относится к одним из наиболее часто используемых методов кросс-сочетания для создания углерод-углеродной связи между ароматическими структурами. В промышленности лидирующие позиции в области палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания занимают гомогенные комплексы. Известным недостатком данных систем является невозможность их

повторного использования, что, однако, компенсируется их высокой активностью и селективностью по отношению к продукту кросс-сочетания. В то же время не прекращается поиск новых моно- и биметаллических безлигандных каталитических систем реакции Сузуки, которые стабильны на воздухе и, будучи гетерогенны по природе, могут быть отделены от катализата и использованы повторно. Среди коммерческих безлигандных нанесенных катализаторов кросс-сочетания Сузуки наиболее распространен Pd/C. Однако наиболее перспективны безлигандные катализаторы на основе структурированных полимеров. Катализаторы данного типа и были предложены диссертантом для использования в реакции Сузуки. Отличительной характеристикой таких систем является наличие множественных форм палладия в их составе, а также непрерывное изменение морфологии каталитически активной фазы в процессе эксплуатации, что связано с особенностями каталитического цикла реакции Сузуки. При этом процессы трансформации катализаторов накладываются на макрокинетические закономерности самой реакции кросс-сочетания. Больше того, условия проведения реакции Сузуки, в свою очередь, могут влиять на взаимные превращения различных форм палладия в составе моно- и биметаллических каталитических систем. Все это делает предложенные Немыгиной Н.А. катализаторы кросс-сочетания Сузуки на основе сверхсшитого полистирола интересными не только с практической, но и с теоретической точек зрения.

Для достижения сформулированной во введении диссертационной работы цели, были решены следующие задачи: проведен синтез моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола; разработана методика проведения реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой с использованием катализаторов на основе сверхсшитого полистирола; исследовано влияния параметров процесса на конверсию 4-броманизола и проведен подбор оптимальных условий проведения реакции между 4-

броманизолом и фенилбороновой кислотой, обеспечивающий высокий выход 4-метоксибифенила; исследовано влияние природы полимерной матрицы на поведение стабилизированных в ней частиц; изучено влияние облучения в видимой области спектра на свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе СПС; предложена гипотеза о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки.

Диссертация, изложенная на 141 странице, отличается логичным построением. В обзоре научной литературы, охватывающем 136 источников, обобщены имеющиеся в литературе данные по существующим безлигандным палладиевым катализаторам реакции кросс-сочетания Сузуки, возможностям использования золота в качестве катализатора реакции Сузуки, особенностям формирования биметаллических структур, в частности, Pd-Au, с целью повышения эффективности процессов кросс-сочетания. Кроме того рассмотрены возможные варианты механизмов протекания реакции Сузуки в присутствии моно- и биметаллических безлигандных катализаторов, а также роль процессов *in situ* формирования каталитически активных форм палладия. Приведенный подробный обзорный материал всесторонне освещает существующие тенденции применения безлигандных наноструктурированных катализаторов в реакциях кросс-сочетания. Основываясь на литературных данных, автор обосновано утверждает, что систематическое физико-химическое и кинетическое исследования могут служить обоснованием усовершенствования катализаторов реакции Сузуки для интенсификации процессов тонкого органического синтеза.

Во второй главе «Методы и методики экспериментов и анализов» приведены методики синтеза наночастиц Pd и Au-Pd, стабилизированных в порах полимерной матрицы сверхсшитого полистирола. Описаны методики и лабораторные установки для проведения кросс-сочетания Сузуки, а также методика хроматомасс-спектрометрического анализа катализата. Даны характеристики сырья и вспомогательных материалов. Приведены методики физико-химических методов исследования катализаторов.

Третья глава диссертационной работы является основной, так как именно в ней сосредоточен весь экспериментальный материал. В третьей главе приведены результаты исследований синтезированных моно- и биметаллических Pd-содержащих катализаторов физико-химическими методами, проведено детальное обсуждение влияния условий проведения реакции Сузуки на поведение синтезированных каталитических систем, выбраны оптимальные условия проведения процесса кросс-сочетания Сузуки, рассмотрено влияние облучения волнами в видимой области спектра на поведение моно- и биметаллических безлигандных палладий содержащих катализаторов на основе свёрнутого полистирола, выдвинута гипотеза о механизме протекания процесса.

Анализируя представленное исследование можно утверждать, что в результате выполненной соискателем работы:

- разработаны методики приготовления моно- и биметаллических безлигандных Pd-содержащих каталитических систем на основе свёрнутого полистирола, позволяющего контролировать процессы формирования металлических наночастиц в процессе восстановления;
- в ходе приготовления монометаллических безлигандных катализаторов при варьировании природы прекурсора Pd установлено, что все синтезированные катализаторы содержат одновременно различные формы палладия (наночастицы, малые кластеры, исходный прекурсор и продукт его частичного гидролиза), каждая из которых может принимать участие в каталитическом цикле кросс-сочетания Сузуки;
- показано, что, в случае синтеза биметаллических катализаторов, происходит формирование наночастиц со структурой ядро(Au)-оболочка(Pd) с варьируемой (в зависимости от соотношения двух металлов) толщиной слоя палладия, что позволяет создавать структуры, оптимальные для достижения эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса при проведении реакции Сузуки в диапазоне волн в видимой области спектра;

- разработана методика и проведено тестирование синтезированных Pd-содержащих безлигандных катализаторов в реакции кросс-сочетания между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой. Определена оптимальная каталитическая система, для которой подобраны условия проведения реакции Сузуки, обеспечивающие максимальную конверсию 4-броманизола 98.6%, и рассчитаны константы скорости реакции с использованием интегрального метода Ньютона;
- на основании данных по характеристике монометаллических катализаторов на основе свёрнутого полистирола и результатов их тестирования сделано предположение о природе каталитически активных форм палладия и возможных путях их взаимного превращения в ходе кросс-сочетания Сузуки;
- для биметаллических катализаторов Au-Pd со структурой ядро-оболочка выявлена возможность ускорения реакции Сузуки, благодаря эффекту локального поверхностного плазмонного резонанса, возникающего при облучении реакционной смеси волнами в видимой области спектра;
- выдвинута гипотеза о механизме реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии моно- и биметаллических катализаторов на основе свёрнутого полистирола с предположением о гомогенной природе каталитически активных форм палладия.

Синтезированные моно- и биметаллические безлигандные Pd-содержащие катализаторы, несомненно, являются перспективными для использования в синтезе биологически активных веществ. Они могут быть опробованы еще в целом ряде процессов тонкого органического синтеза, проводимых в мягких условиях.

Результаты работы представляют интерес для научных организаций проводящих исследования в области физической химии, кинетики и катализа: МГУ им. М.В. Ломоносова, институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, институт

элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, а так же могут быть использованы предприятиями по производству катализаторов.

По диссертационной работе Немыгиной Н.А. имеются следующие вопросы и замечания:

1. Какова роль азота, входящего в состав выбранного полимерного носителя, в обеспечении наблюдаемой активности синтезированных Pd-содержащих безлигандных катализаторов?
2. В ходе выбора полимерного носителя – основы создания безлигандных катализаторов реакции Сузуки – проводилось ли сравнение сверхсшитых полистиролов разных марок?
3. Чем был обусловлен выбор модельных соединений для тестирования синтезированных катализаторов в реакции Сузуки?
4. В работе обсуждаются преимущества биметаллических катализаторов кросс-сочетания по сравнению с монометаллическими. В этой связи интересно было бы исследовать не только эффекты введения золота в состав палладиевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, но и других металлов, позволяющих формировать сплавы с Pd.
5. Исследовалось ли влияние облучения биметаллических катализаторов Au-Pd волнами в инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра?
6. В работе говорится о роли кластеров металлического палладия, образующихся *in situ*, в обеспечении наблюдаемой каталитической активности. В исходных образцах синтезированных каталитических систем также постулируется наличие малых кластеров палладия, но при этом не обсуждаются возможные механизмы их возникновения и стабилизации в сверхсшитом полистироле.

Замечаний принципиального характера по диссертационной работе Немыгиной Н.А. нет. Основное содержание диссертации достаточно полно изложено в опубликованных автором материалах, работа апробирована на международных научно-технических конференциях, в связи с чем полученные автором результаты не вызывают сомнения. Диссертация

Немыгиной Н.А. является научно-квалификационной работой вносящей заметный вклад в теорию и практику формирования активных полимерстабилизированных наночастиц металлов, а так же получения на их основе новых катализаторов. Работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК», а Немыгина Н.А. бесспорно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ».

Диссертационная работа Немыгиной Надежды Андреевны и отзыв были обсуждены на заседании Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№ 14), которая является структурным подразделением Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 19 июня 2019 года, протокол заседания № 82.

Отзыв составлен ведущим сотрудником д.х.н. Кучеровым А.В.



Почтовый адрес:
Телефон:
Адрес электронной почты:
Наименование организации:

119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 47
499-137-66-17
akuchero2004@yahoo.com
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской
академии наук (ИОХ РАН)

Подпись Кучерова А.В. заверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН



Коршевец И.К.
2019 г.