

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:

119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 47

Телефон:

499-137-66-17

Адрес электронной почты:

akuchero2004@yahoo.com

Наименование организации:

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



И.К. Коршевец И.К.

2019 г.