

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук  
аттестационное дело № 17/24  
решение диссертационного совета  
от 23 декабря 2024 года, протокол № 3

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Бахваловой Елене Сергеевне, представившей диссертационную работу на тему «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» по научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Принята к защите «19» ноября 2024 г., протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 20 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «30» декабря 2021 года № 534А с изменениями, внесенными приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от «26» октября 2023 года № 307А.

Соискатель Бахвалова Елена Сергеевна, «24» июля 1995 года рождения, в 2019 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет», диплом магистра (с отличием) серия 106905 номер 0045357.

В 2023 году окончила обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет», диплом серия 106924 номер 0360227.

Диссертация выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Научный руководитель: доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского государственного технического университета Никошвили Линда Жановна.

Официальные оппоненты:

доцент, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Локтева Екатерина Сергеевна

профессор, доктор химических наук, заведующий лабораторией катализа нанесенными металлами и их оксидами ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» Стахеев Александр Юрьевич дали *положительные* отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) дала *положительный* отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 16 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 4

публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 60 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 12 докладов на всероссийских и международных конференциях. Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Sapunov V.N., Nikoshvili L.Z., Bakhvalova E.S., Sulman M.G., Matveeva V.G. Kinetic Aspects of Suzuki Cross-Coupling Using Ligandless Pd Nanoparticles Embedded in Aromatic Polymeric Matrix // Processes. 2023. 11. P. 878.
2. Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Yu.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L., Nikoshvili L.Z. Naphthalene-Based Polymers as Catalytic Supports for Suzuki Cross-Coupling // Molecules. 2023. Vol. 28. № 13. P. 4938.
3. Бахвалова Е.С., Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Киви Л.Л. Влияние природы галогена на адсорбционную способность арилгалогенидов на кластерах палладия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 646-654.
4. Бахвалова Е.С., Мавренкова Н.А., Баржеев А.Д., Никошвили Л.Ж. Влияние размеров наночастиц палладия, сформированных в порах ароматических полимеров на основе нафталина, на протекание реакций кросс-сочетания // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2023. № 4(54). С. 37-46.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора № 103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв доктора химических наук, профессора, ректора ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», профессора кафедры физической и коллоидной химии **Шмидта Александра Фёдоровича** и кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет» **Курохтиной Анны Аркадьевны**

Авторы отзыва отмечают, что работа посвящена решению актуальной научной задачи по синтезу гетерогенных палладиевых предшественников катализатора для синтетически важных реакций Сузуки, Хека и Соногаширы и определению закономерностей их функционирования в указанных процессах. Практическая значимость работы заключается в том, что объектом исследования являются т.н. «безлигандные» палладиевые предшественники катализатора. Перспективность таких систем обусловлена отсутствием в их составе дорогостоящих и зачастую токсичных

органических лигандов, которые требуют особых условий проведения реакций (тщательная осушка реагентов, инертная атмосфера). Научная новизна работы состоит в получении автором оригинальных результатов о способах синтеза новых гетерогенных палладиевых предшественников катализатора на полимерных носителях, их каталитической активности и закономерностях функционирования в реакциях кросс-сочетания.

Отзыв содержит **4 вопроса и замечания:**

- 1) Относительно синтезированных палладиевых предшественников катализатора автор использует различные термины - «каталитические системы» и «катализаторы». Обычно понятие «каталитическая система» включает в себя данные не только об используемом предшественнике катализатора. Хотелось бы уточнить, вкладывает ли автор какой-то смысл, используя эти два понятия?
- 2) На рисунке 3а и 3б, вероятно, для сравнения приведены кинетические кривые расходования 4-йоданизола и 4-броманизола или 4-бромнитробензола и 4-броманизола в условиях их конкуренции, а также в «неконкурентных» условиях, однако, из подписи к рисунку этого не следует («Кинетические кривые зависимости концентрации арилгалогенидов от времени в условиях конкурирующих субстратов (4-йоданизола и 4-броманизола (а), 4-бромнитробензола и 4-броманизола (б)), а оформление легенды не позволяет однозначно установить, какие из приведенных кривых относятся к конкурентным, а какие – к «неконкурентным» экспериментам.
- 3) Приведенные на рисунке 3г фазовые траектории в условиях конкуренции бромнитробензола и 4-броманизола не обсуждаются в тексте, поэтому возникает вопрос целесообразности их включения в автореферат. При этом в тексте автореферата обсуждается форма фазовых траекторий в условиях конкуренции иной пары субстратов (4-бромнитробензол и 4-бромбензальдегид), однако, сами фазовые траектории в автореферате не приведены.
- 4) Для приведенного на стр 15 автореферата вывода «Выяснено, что конверсия 4-броманизола в условиях конкуренции с 4-бромнитробензолом может быть увеличена за счет добавок солей натрия (NaCl, NaBr, CH<sub>3</sub>COONa), которые, вероятно, способны ускорять стадию трансметаллирования» хотелось бы видеть несколько более развернутое обоснование предположения о возможном ускорении стадии трансметаллирования.

2. Отзыв доктора химических наук, доцента, ведущего научного сотрудника кафедры химической кинетики химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» **Ростовщиковой Татьяны Николаевны**

Автор отзыва отмечает, что реакции кросс-сочетания широко применяются в производстве продуктов тонкого органического синтеза. Актуальной проблемой является разработка высокоактивных и селективных катализаторов на основе понимания взаимосвязи их строения и свойств. Однако вопрос о природе активных частиц, ответственных за катализ, остаётся открытым. Работа посвящена разработке новых безлигандных катализаторов реакций кросс-сочетания для решения поставленных вопросов. Новизна работы заключается в разработке одностадийного синтеза ароматических пористых полимеров, основанного на реакции Фриделя-Крафтса. Практическая значимость заключается в использовании полученных полимеров в качестве носителей для синтеза Pd-содержащих систем, получения структурных и каталитических характеристик новых материалов. На примере реакции Сузуки-Мияуры проанализированы кинетические закономерности процесса в

присутствии катализаторов, полученных с применением сульфированного полимера на основе нафталина. Достоверность результатов и обоснованность выводов определяется использованием современных физико-химических методов анализа структуры катализаторов, установлением взаимосвязи их структуры и свойств. Задачи исследования выполнены, о чём говорят успешные ресурсные испытания предложенных катализаторов.

Отзыв содержит **6 вопросов и замечаний**:

- 1) В предложенном автором методе синтеза полимеров используется метилалль, его количество варьировалось в разных опытах. Как это отражалось на характеристиках полученных полимеров и катализаторов на их основе? Текстуальные характеристики полимера приведены в Табл.1 только для использования 60 ммоль метилалля, кроме того, точность их определения представляется несколько завышенной.
- 2) Данные Табл. 2 относятся к времени реакции 60 мин. Почему выбрано это время? К сожалению, в автореферате отсутствуют кинетические кривые, позволяющие делать заключения о характере протекания процесса.
- 3) Кажущаяся энергия активации процесса для исходного и восстановленного катализаторов оценена в узком температурном интервале по двум точкам, что приводит к низкой достоверности этой величины.
- 4). В автореферате отсутствуют данные РФЭС анализа электронного состояния палладия в катализаторах.
- 5) Проводилось ли сравнение характеристик синтезированных каталитических систем с данными для аналогичных безлигандных Pd катализаторов?
- 6) Автореферат было бы полезно дополнить схемами изученных реакций, а также списком использованных сокращений.

3. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории макромолекулярной химии ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН **Кучкиной Н.В.**

Автор отзыва отмечает, что реакции кросс-сочетания, катализируемые палладием, являются одними из наиболее значимых реакций в синтезе сложных органических молекул веществ, обладающих фармакологической активностью, или агрохимикатов. В работе предложен способ синтеза каталитических систем для процессов кросс-сочетания на основе ацетата палладия или наночастиц Pd<sup>0</sup> с применением аморфных пористых полимеров. Отмечается, что закрепление активной фазы катализатора на носителе открывает возможность его многократного использования, что является актуальной проблемой, а универсальность описанного способа получения катализаторов позволяет применить его и к другим каталитическим процессам. В автореферате представлены экспериментальные образцы аморфных пористых ароматических полимеров, полученных одностадийным путем по реакции Фриделя-Крафтса, катализаторы на этих носителях протестированы в реакциях Сузуки, Соногаширы, Хека, во всех реакциях предложенные системы проявили высокую активность и селективность. Также приведены интересные результаты исследования влияния функциональных групп на распределение палладия и дальнейшую трансформацию активной фазы во время протекания реакции Сузуки как в кросс-сочетании 4-броманизола и фенилбороновой кислоты, так и в условиях конкурирующих субстратов.

Отзыв содержит **3 вопроса и замечания**:

- 1) Почему для формирования НЧ Pd(0) был выбран способ жидкофазного восстановления, а не газофазного? Чем был обоснован выбор восстанавливающего

агента?

2) Вывод о влиянии количества кислорода, обнаруженного методом РФЭС, в составе полимерной матрицы, на средний диаметр НЧ Pd(0) удивил, метод поверхностный, а в пористых полимерах может содержаться адсорбированный кислород воздуха и влага. Может быть стоило привести в качестве примера ряд зависимости степени сульфирования или нитрования полимеров одного и того же строения на размер НЧ Pd в образцах?

3) Оценивалось ли влияние размера пор в образцах полимеров на средний диаметр НЧ Pd?

4. Отзыв доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой «Общая химия и технология силикатов» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова **Яценко Елены Альфредовны**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена созданию гетерогенных безлигандных каталитических систем реакций кросс-сочетания, содержащих как соли палладия, так и наночастицы в матрице аморфных пористых полимеров. Отмечается актуальность работы, заключающаяся в создании эффективных, высокоактивных и селективных катализаторов реакций образования углерод-углеродных связей. Для достижения цели работы был использован большой набор различных методов исследования, повышающих достоверность полученных результатов. Научная новизна заключается в глубоком исследовании поведения новых палладий содержащих каталитических систем на основе синтезированных полимеров в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы, Хека, а также изменения их морфологии в ходе реакции. Результаты, полученные в рамках работы, могут быть полезны в усовершенствовании процессов синтеза биологически активных веществ.

Отзыв содержит **1 замечание:**

1) Из автореферата непонятно почему в качестве носителей каталитических систем были выбраны именно аморфные пористые ароматические полимеры.

5. Отзыв кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории № 33 ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН **Примы Дарьи Олеговны** и академика РАН, доктора химических наук, профессора, заведующего отделом структурных исследований ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН **Ананикова Валентина Павловича**

Авторы отзыва отмечают, что реакции создания углерод-углеродных связей, катализируемых палладием, являются одними из наиболее широко используемых в тонком органическом синтезе. Исследования в области создания и усовершенствования палладий содержащих каталитических систем в настоящее время являются актуальными. Диссертационная работа посвящена созданию палладиевых каталитических систем с применением в качестве носителей аморфных пористых полимеров, а также исследованию процессов трансформации фазы в ходе реакций кросс-сочетания в зависимости от наличия функциональных групп в составе носителя. Методом одностадийной сшивки были получены пористые ароматические полимеры, которые служили носителями для палладиевых катализаторов. Новизна заключалась в том, что полимеры были синтезированы с применением различных мономеров и содержали функциональные группы, которые оказывали влияние на процессы нуклеации наночастиц палладия, а также растворения и миграции соединений Pd в ходе кросс-сочетания. Отмечено, что впервые для безлигандных катализаторов на основе Pd(II) и наночастиц Pd(0), стабилизированных в полимерном

окружении, исследовано поведение в реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов (арилбромидов и арилйодидов).

Отзыв содержит **3 вопроса и замечания:**

1) В автореферате диссертантом перечислено несколько причин, приводящих к потере активности катализаторов при повторном использовании в реакции Сузуки. Какой из факторов, по мнению диссертанта, в наибольшей степени отвечает за наблюдаемую потерю активности? Проводился ли количественный анализ вклада каждого из факторов, приводящих к потере активности катализаторов, и какие методы использовались для этой оценки?

2) С точки зрения промышленных процессов кросс-сочетания значительный интерес представляют реакции с участием арилхлоридов. Рассматривал ли диссертант возможность применения синтезированных каталитических систем для реакции арилхлоридов? Какие изменения в составе катализатора или условия проведения реакции были бы необходимы для использования с арилхлоридами?

3. В автореферате не обсуждается роль вспомогательных компонентов реакционной смеси в случае кросс-сочетания Соногаширы и реакции Мизороки-Хека. Для чего в реакционную смесь вводили ацетат натрия и тетрабутиламмония бромид? Могут ли вспомогательные компоненты, такие как ацетат натрия и тетрабутиламмония бромид, влиять на формирование активных форм палладия, и какие альтернативные вещества можно было бы использовать для улучшения результатов

6. Отзыв кандидата технических наук, начальника отдела ФГУП «ГосНИИОХТ» **Комиссаровой Галины Михайловны**

Автор отзыва отмечает, что актуальность темы диссертационной работы заключается в необходимости увеличения активности и стабильности палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания. Полученные результаты обладают научной новизной. Соискатель при проведении экспериментальных исследований по синтезу новых полимерных носителей и исследованию каталитических систем в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека освоил различные методы физического анализа. Не вызывает сомнений достоверность результатов по получению пористых аморфных ароматических полимеров и синтезированных новых катализаторов на их основе. В работе подробно изучены вопросы кратности использования полученных каталитических систем, кинетические закономерности использования данных катализаторов в реакциях кросс-сочетания. Практическая значимость подтверждена тем, что аморфные пористые полимерные носители могут найти свое применение в каталитических системах не только для реакций кросс-сочетания, но и для других процессов.

Отзыв не содержит существенных замечаний.

7. Отзыв доктора технических наук, доцента, доцента кафедры «Общей химической технологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» **Каралина Эрнеста Александровича**

Автор отзыва отмечает актуальность темы работы – исследование новых палладиевых катализаторов, нанесенных на полимерную матрицу. Соискатель впервые синтезировал серию нанесенных палладиевых катализаторов, применив в качестве носителя пористые аморфные ароматические полимеры; используя широкий спектр инструментальных методов анализа определил и систематизировал физико-химические синтезированных объектов; исследовал и систематизировал каталитические свойства новых катализаторов, используя в качестве модельных реакций реакции кросс-сочетания различных субстратов.

Отзыв содержит **5 вопросов и замечаний**:

- 1) С. 37 не понятно, как осуществлялась дегазация образцов перед адсорбционными измерениями, при вакуумировании или в токе инертного газа при атмосферном давлении? Чем обусловлен выбор температуры, и, главное времени «дегазации» (всего 60 минут, с учетом наличия в составе полимеров значительных количеств остаточного растворителя согласно данным ТГА С. 70 и приложения).
- 2) С. 37. Диссертант оговаривает, что «... На основании полученных результатов (изотермы и данных по пористости) можно сделать выводы о типе исследуемого образца — микро-, мезо- или макропористый...». Низкотемпературная адсорбция-десорбция используется для корректного определения объема и структуры макропор.
- 3) Приведенные в таблице 3.1 (С.55) и др., отражающих текстурные характеристики исследуемых объектов, значения «внешней поверхности микропор» (external surface area) найденные по t-методу (t-method) излишни, так как являются разностью удельной поверхностью по БЭТ и удельной поверхностью микропор.
- 4) С. 36 для восстановления палладия в составе синтезированных каталитических систем диссертант использует  $\text{NaBH}_4$ . Обсуждалась ли возможность восстановления *in situ* молекулярным водородом? Согласно диссертации Ласкина Артёма Игоревича «Трансформация солей палладия в процессе синтеза катализатора селективного гидрирования» (канд. хим. наук, 1.4.14. – Кинетика и катализ, 2022 г.) восстановление палладия в составе ацетата палладия протекает в диапазоне температур 20-110°C (С.80), что существенно ниже температуры деструкции полимеров, синтезированных Бахваловой Е. С. (по данным ТГА С 70 и приложение).
- 5) Активационные параметры исследованных реакций? Как обоснован доверительный интервал наблюдаемой энергии активации для всех систем, составляющий одно и то же значение  $\pm 5$  кДж/моль?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации каталитических процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**предложена** новая методика одностадийного синтеза пористых аморфных ароматических полимеров реакцией Фриделя-Крафтса, а также изучено влияние природы мономеров и их сочетаний, количества катализатора и сшивающего агента на свойства полученных полимерных матриц;

**впервые получены** новые катализаторы реакций кросс-сочетания, содержащие  $\text{Pd}^{\text{II}}$  или наночастицы  $\text{Pd}^0$ , сформированные в ходе жидкофазного восстановления катализаторов  $\text{NaBH}_4$ , с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров;

**впервые проведено** исследование реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека в присутствии безлигандных катализаторов на основе  $\text{Pd}^{\text{II}}$  или наночастиц  $\text{Pd}^0$ , в том числе реакции Сузуки в условиях конкурирующих субстратов с различными типами заместителей в присутствии безлигандных катализаторов на основе палладия, стабилизированных в порах сульфированного аморфного ароматического полимера

на основе нафталина.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**изложены** основные представления о процессах формирования Pd-содержащей фазы катализатора реакций кросс-сочетания в матрице пористых ароматических полимеров;

**предложена** схема механизма реакции кросс-сочетания Сузуки в присутствии конкурирующих субстратов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработан** способ получения гетерогенных катализаторов с использованием аморфных пористых полимерных носителей, которые могут найти свое применение для реакций кросс-сочетания;

**установлены** пути повышения стабильности катализатора реакции Сузуки за счет функционализации полимерной матрицы.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;

– для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;

– выводы диссертации обоснованы и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о катализаторах реакций кросс-сочетания.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.14. Кинетика и катализ в части направления исследований: п. 2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования», п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «23» декабря 2024 года, протокол № 3, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Бахваловой Елене Сергеевне.

Присутствовало на заседании 16 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 6 человек, в том числе в режиме видеоконференции 5 человек.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 16,

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Д.х.н. Сапунов В.Н., д.х.н. Брук Л.Г., д.т.н. Конькова Т.В., д.х.н. Офицеров Е.Н. и д.х.н. Чередниченко А.Г. присутствовали в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета  д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета  к.х.н. М.С. Воронов

Дата «23» декабря 2024 г.

