

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, CH₃COONa), 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 метилал, 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 метилала, 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 Pd⁰ 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 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 ± 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 Pd^{II} или наночастицы Pd^0 , сформированные в ходе жидкофазного восстановления катализаторов 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 Pd^{II} или наночастиц 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.

