

ОТЗЫВ

**официального оппонента Стахеева Александра Юрьевича
на диссертационную работу Бахваловой Елены Сергеевны «Синтез
палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в
качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ**

Диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны посвящена созданию палладиевых каталитических систем с применением аморфных пористых полимерных матриц и исследованию процессов трансформации Pd-содержащей фазы в ходе реакций кросс-сочетания в зависимости от наличия функциональных групп в составе носителя.

Диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны представляет собой объемное исследование в области разработки гетерогенных катализаторов процессов кросс-сочетания, что является достаточно актуальным направлением исследований. Данный факт подтверждается большим количеством публикаций разных исследовательских групп. Значительное внимание уделяется поиску новых технологий в области тонкого органического синтеза для получения веществ, обладающей биологической активностью, а одним из наиболее эффективных способов получения таких молекул являются реакции кросс-сочетания. Переход от гомогенного катализа этих процессов к гетерогенному, несомненно, является актуальной задачей. Несмотря на усилия ученых, вопросы, касающиеся повышения стабильности катализаторов, процессов трансформации палладий содержащей фазы, а также механизма реакции в некоторых случаях не имеют однозначного ответа.

Диссертация построена достаточно традиционным образом и состоит из введения, 3 глав и заключения, в котором сформулированы результаты и выводы всей работы, а также перспективы дальнейшей разработки темы. Диссертационная работа написана логично и легко читается. Материал диссертации изложен на 140 страницах машинописного текста, включает 63 рисунка, 12 таблиц, 4 приложения. Список цитируемой литературы состоит из 164 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, дана общая характеристика структуры работы. Цель и

задачи, сформулированные автором работы, соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Первая глава диссертации является обзорной. В ней описаны современные представления о процессах кросс-сочетания Сузуки, Соногашира и Хека, особенности их протекания и общепринятые механизмы, обобщены литературные данные о палладиевых катализаторах процессов кросс-сочетания и полимерных носителях, рассмотрен подход к одностадийному синтезу аморфных пористых ароматических полимеров путем реакции Фриделя-Крафтса. В целом литературный обзор производит хорошее впечатление, содержит все ключевые сведения, которые необходимы для формулировки актуальных задач в области разработки методов синтеза перспективных катализаторов реакций кросс-сочетания.

Вторая глава посвящена описанию методик одностадийного синтеза аморфных пористых ароматических полимеров, их нитрования и сульфирования; приготовления палладиевых катализаторов с применением полученных носителей и их восстановления с целью формирования наночастиц палладия. Представлены методики тестирования и оценки стабильности катализаторов в модельных реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека, теста горячей фильтрации и анализа катализата методом газовой хромато-масс-спектрометрии. В данной главе описаны также методы физико-химического исследования носителей и катализаторов, такие как: низкотемпературная адсорбция азота, термогравиметрический анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

В третьей главе, которая является основной и по объему и по содержанию, приводятся экспериментальные данные, полученные в ходе исследования влияния параметров синтеза и наличия функциональных групп в составе полимерных носителей каталитических систем на их свойства. Также приведены результаты тестирования каталитических систем, полученных с применением выбранных носителей, и содержащих 1 массовый % Pd(II) или Pd(0) в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека. Экспериментальная часть написана лаконично, содержит всю необходимую информацию.

Основные научные результаты представленной диссертационной работы, определяющие ее новизну, состоят в следующем:

1. Получены экспериментальные образцы пористых аморфных ароматических полимеров путем одностадийной сшивки нефункционализированных мономеров и их различных сочетаний, а также мономеров, содержащих функциональные группы и гетероатомы. Показано, что путем варьирования природы мономеров и их сочетаний, количества сшивающего агента, количества и типа катализатора, а также растворителя можно изменять свойства получаемых носителей.

2. Синтезированы новые катализаторы, с применением полученных полимеров, содержащие 1 массовый % металла катализатора в виде ацетата палладия или наночастиц, сформированных в ходе жидкофазного восстановления катализаторов водородом. На примере катализаторов, полученных с помощью полимеров на основе нафталина и его производных, установлено влияние функциональных групп (-OH, -SO₃H, -NO₂) на формирование наночастиц в ходе восстановления.

3. Полученные катализаторы как исходные, так и предварительно восстановленные показали неплохую активность в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека, конверсия арилбромидов и арийдодидов достигает высоких значений (80-100%). Показано, что введение функциональных групп в состав полимерного носителя приводит к повышению стабильности образцов в реакциях кросс-сочетания.

4. На примере ряда катализаторов, синтезированных с применением в качестве носителей полимеров на основе нафталина и его функционализированных производных, выявлена зависимость процессов формирования наночастиц палладия и их трансформации в ходе реакции от содержания кислорода в полимере, что в свою очередь влияет и на активность систем.

5. Впервые проведено исследование поведения палладиевых безлигандных катализаторов, синтезированных с применением сульфированного аморфного пористого полимера, в реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов с различными заместителями. Обнаружено, что 4-броманизол и 4-йоданизол в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R взаимно ускоряют друг друга, не меняя в то же время механизм кросс-сочетания. Тогда как 4-бромнитробензол в смеси с 4-броманизолом после взаимного ускорения в начале реакции приводит к полной остановке превращения последнего. Выяснено, что остановку превращения можно предотвратить путем внесения солей натрия. Выдвинуты предположения касающиеся механизма протекания

реакции в присутствии субстратов с различными заместителями. Выявлено изменение формы фазовых траекторий конверсии арилгалогенидов при повторном использовании исходных и восстановленных образцов катализаторов, что свидетельствует о процессах изменения морфологии катализатора.

6. Автором выявлена принципиально важная зависимость активности каталитических систем в реакциях Сузуки и Соногаширы от размера наночастиц Pd, сформированных в процессе восстановления. Впервые установлено, что активность, проходит через максимум, соответствующий среднему диаметру НЧ 10 нм.

Приведенные выше результаты являются новыми, получены с использованием современных методов анализа и в достаточной мере обоснованы.

В целом, рассматриваемая диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, хотя и не свободную от некоторых недостатков. По работе можно сделать следующие замечания, имеющие, в основном, дискуссионный характер:

1. Автором недостаточно обоснован выбор полимера на основе нафталина для введения функциональных групп.
2. Следует отметить, что метод пропитки по влагоемкости – не самый удачный способ нанесения активной фазы. Традиционно, для полимерных носителей применяется пропитка в избытке растворителя для введения активной фазы в поры матрицы носителя.
3. Из текста диссертации остается непонятным, почему восстановление катализаторов проводили при столь низкой температуре (~ 0 °C). Неясно также, почему восстановление прекурсора палладия проводили, используя водный раствор натрийборгидрида, а не этанольный, тем более, что раствор добавляли к суспензии полимерного носителя в этаноле. В этаноле натрийборгидрид разлагается медленнее, чем в воде и, возможно, процесс восстановления можно было бы проводить при комнатной температуре, а не при 0 °C.
4. На странице 77 автор делает вывод: «Меньший диаметр НЧ в случае 1%-Pd/НЛ60-R может быть обусловлен относительно более высоким содержанием кислорода (6.9 ат.%) по сравнению с 1%-Pd/НФ120-R (4.1

ат.%)» Без дополнительного объяснения это утверждение остается неясным.

5. Автору следует дать объяснения причине столь различных значений удельной поверхности, рассчитанных по моделям БЭТ и t-графика. Обычно, для микропористых носителей применяется уравнение БЭТ. В чем целесообразность использования второй модели обработки изотерм?
6. Методика оценки рециклизуемости катализатора вызывает сомнения. Принято использовать для последующих циклов один и тот же образец катализатора. Невольно возникает вопрос – все ли образцы, объединенные для второго цикла, были исследованы физико-химическими методами?

Указанные вопросы и недостатки в целом не влияют на положительную оценку работы. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертации, вносят вклад в теоретические представления о трансформации активной фазы палладий содержащих каталитических систем в матрице пористых аморфных ароматических полимеров в ходе реакций кросс-сочетания. Предложенный способ приготовления каталитических систем с использованием аморфных пористых полимерных носителей может найти свое применение не только в процессах кросс-сочетания, но и других не менее важных реакциях. Оценивая работу в целом, можно сделать однозначный вывод о том, что достоверность полученных результатов исследований не вызывает сомнений.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 16 работах, включая 4 статьи, изданных в журналах, входящих в перечни Scopus, Web of Science и ВАК Минобрнауки РФ, а также доложены на 12 международных и всероссийских конференциях.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны как по актуальности и научной новизне, так и поставленным задачам, предложенным и реализованным подходам к их решению, является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на требуемом научном уровне.

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева», утвержденного приказом ректора №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.15 – Кинетика и катализ),
профессор, заведующий лабораторией катализа
нанесенными металлами и их оксидами
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 47

+79166952138
st@ioc.ac.ru

Стахеев Александр Юрьевич

5 декабря 2024 г.

Подпись А.Ю. Стахеева удостоверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,
к.х.н.



И.К. Коршевец