

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Бахваловой Елены Сергеевны

на тему:

**«Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания
с применением в качестве носителей пористых
аморфных ароматических полимеров»**

по специальности

1.4.14 – Кинетика и катализ.

Реакции кросс-сочетания, за которые присуждена Нобелевская премия по химии 2010 года, представляют значительный интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Практическое применение этого типа реакций сильно сократило количество стадий органических синтезов, связанных с формированием углерод-углеродных связей, и улучшило экономические и экологические показатели этих процессов. В результате появилась возможность создания перспективных малостадийных промышленных процессов получения востребованных продуктов тонкого органического синтеза, например, лекарственных препаратов и др. С теоретической точки зрения выявление механизмов подобных реакций обеспечивает новые знания о катализе в сложно устроенных реакционных средах, в которых могут присутствовать каталитически активные частицы и группировки различного состава, формы и строения. В частности, при этом можно в одном реакционном сосуде проводить тандемные реакции за счет катализа разными типами частиц, уже имеющимися в реакционной системе или образующимися в ходе реакции. Поэтому актуальны и востребованы работы, направленные на создание новых катализаторов реакций кросс-сочетания и выявление особенностей их действия. Одной из таких работ является диссертация Е.С.Бахваловой. Выбранные Е.С.Бахваловой полимерные носители обеспечивают возможности направленного

конструирования каталитических систем, адаптированных к особенностям конкретной реакции.

Практическая ценность диссертации связана с разработкой путей синтеза новых типов полимерных носителей для палладийсодержащих катализаторов реакций Сузуки, Хека, Соногашеры, выявлении зависимости текстурных свойств носителей и катализаторов от состава и способа полимеризации, достижении с применением оптимальных катализаторов высоких превращений ряда модельных субстратов (сочетание Сузуки 4-броманизола и фенилбороновой кислоты для получения 4-метоксибифенила, сочетание фенилацетилена и 4-йоданизола по Соногашере, сочетание стирола и 4-йоданизола по Хеку), часто при высокой селективности по целевым продуктам. Полученные в работе результаты открывают возможности для применения новых палладийсодержащих катализаторов на пористых полимерных носителях в реакциях кросс-сочетания для создания новых процессов синтеза востребованных продуктов, например, биологически активных веществ, а также в других каталитических процессах, протекающих в относительно мягких условиях.

Научная новизна результатов состоит в выявлении закономерностей влияния природы мономеров и полимеров, наличия и природы функциональных групп в их составе на текстурные свойства получаемых полимерных носителей, на пути формирования палладийсодержащих частиц в полимерной матрице, и в объяснении особенностей функционирования этих катализаторов в превращениях ряда модельных субстратов. В частности, показано, что оптимальный для исследованных палладий-полимерных катализаторов размер частиц палладия составляет 10 нм. Существенной новизной отличается раздел, связанный с особенностями действия безлигандного катализатора на основе ацетата палладия или наночастиц Pd⁰, стабилизированных в «порах» сульфированного аморфного ароматического полимера на основе нафталина, в реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях присутствия конкурирующих субстратов (4-броманизола, 4-йоданизола, 4-

бромнитробензола и 4-бромбензальдегида). Так, одновременное присутствие в реакционной среде бром- и йодзамещенных анизолов приводит к ускорению кросс-сочетания обоих веществ, в то время как 4-бромнитробензол сильно тормозит превращение 4-броманизола. Авторы предполагают, что это происходит в результате замедления стадии трансметилирования, которую можно ускорить введением солей натрия.

Диссертационная работа построена традиционным образом, она включает введение, литературный обзор, экспериментальный раздел с изложением методик экспериментов и анализов, обсуждение результатов, заключение, список литературы из 164 наименований, 4 приложения и список сокращений. Общий объем диссертации составляет 140 страниц, она содержит 63 рисунка и 12 таблиц.

Введение посвящено обоснованию актуальности работы, изложению ее цели и задач, а также положений, выносимых на защиту.

Первая глава представляет вниманию читателя обзор литературы по теме диссертации. В нем проанализированы особенности протекания реакций кросс-сочетания и общепринятые механизмы, обобщены литературные данные о палладиевых катализаторах этих процессов и использовании полимерных носителей в их составе, рассмотрен подход к одностадийному синтезу аморфных пористых ароматических полимеров по реакции Фриделя-Крафтса. Литературный обзор написан ясно и логично, неплохим языком, со ссылками на современные источники. К сожалению, он не содержит заключительного раздела, который на основе анализа литературных данных обосновал бы цель, структуру и особенности самой диссертационной работы.

Вторая глава посвящена изложению методик экспериментальной работы в ходе проведенного исследования. В ней описан синтез аморфных пористых ароматических полимеров и способы их нитрования и сульфирования с целью введения функциональных групп, методика нанесения палладия для получения катализаторов, особенности их восстановления. Очень понравилось представление в работе использованных

реактивов в таблице, содержащей необходимые данные для оценки чистоты и производителя, а также структурные формулы.

В этой главе также приведены методики тестирования катализаторов в модельных реакциях-кросс сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека, и анализа состава продуктов, который проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Описано проведение эксперимента по горячей фильтрации реакционной смеси, способы оценки стабильности каталитических систем. Для анализа физических свойств синтезированных в диссертации полимеров и каталитических систем применяли адекватный набор физико-химических методов, которые включали низкотемпературную адсорбцию азота, термогравиметрический анализ (ТГА), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), инфракрасную спектроскопию диффузного отражения, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), а также темнопольную просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ), совмещенную с энергодисперсионным анализом.

В третьей главе изложены полученные в работе результаты и проведено их обсуждение. В этой главе выявлено влияние параметров синтеза, природы мономеров и присутствия функциональных групп в составе полимерных носителей на их текстурные свойства. Далее на основании данных ПЭМ описано распределение палладия в катализаторах, все они включали 1 масс.% палладия в окисленном и/или восстановленном виде. Невосстановленные и восстановленные катализаторы протестированы в реакции кросс-сочетания Сузуки, которой уделено особое внимание. Показано, что, как правило, невосстановленные каталитические системы по конверсии субстрата и селективности по целевому продукту превосходят аналоги, предварительно восстановленные борогидридом натрия. В главе содержится обсуждение серии экспериментов, в которых в реакционной смеси присутствовали конкурирующие субстраты – анизол в хлорированном и бромированном варианте, либо 4-броманизол плюс 4-бромнитробензол.

Имеются также небольшие разделы, посвященные применению полученных в работе катализаторов в кросс-сочетании по Соногашире и Хеку.

Диссертационная работа очень трудоемкая: в ней приготовлены и охарактеризованы десятки полимеров разного состава, причем выявлено влияние природы мономера и условий приготовления на текстуру получаемого полимера; ряд полимеров модифицирован палладием, текстура и размеры частиц палладия в полученных катализаторах также детально охарактеризованы, в ряде случаев определено содержание окисленного и восстановленного палладия. Далее катализаторы протестированы на активность, селективность и стабильность. Основная часть работы посвящена использованию полученных в работе катализаторов в реакции Сузуки, но есть также небольшие разделы, посвященные кросс-сочетанию по Хеку и Соногашире, причем проведено сравнение невосстановленных и восстановленных борогидридом натрия образцов. Получен впечатляющий объем результатов, которые обсуждены с учетом данных физико-химических исследований.

В целом квалифицированное применение многих современных физико-химических методов анализа позволило охарактеризовать текстурные свойства полимерных материалов и катализаторов, оценить размеры частиц палладия в катализаторах разного типа до и после восстановления, а в некоторых случаях и после каталитических испытаний.

В работе использованы доказательные подходы к решению задач: например, замена хлорированного растворителя на бромированный при полимеризации в присутствии хлорированного катализатора позволила показать, что галоген из растворителя участвует в образовании полимера. Квалифицированная обработка результатов ИК-спектроскопии позволила оценить влияние количества сшивающего агента, метилаля, на степень сшивки полимеров, а также изменения, происходящие в результате функционализации полимеров.

Результаты диссертации опубликованы в виде четырех статей в научных журналах, входящих в базы данных Scopus и/или Web of Science, ВАК РФ, а также тезисов различных конференций.

В то же время по работе у оппонента возник ряд **замечаний**.

1. Интересный результат работы состоит в том, что скорость превращения субстратов в присутствии невосстановленных катализаторов в реакции Сузуки оказалась выше по сравнению с восстановленными. При этом в разделе 3.5.1.3. указано, что энергия активации реакции Сузуки имеет большие значения для невосстановленного катализатора, что вызывает вопросы. Возникает предположение, что фильтрование и промывка катализаторов после восстановления могли привести к потере палладия, и это служит основной причиной наблюдающихся различий. Проверили ли авторы присутствие палладия в промывных водах? Пробовали ли применить иной способ отделения катализатора от восстановителя, например, центрифугирование?
2. В разделах 3.5.2-3.5.3 показано, что катализатор 1%-Pd/НЛ60-R субстратов в реакции Соногаширы и 1%-Pd/SHФ120-R в реакции Хека обеспечивают более высокую скорость превращения по сравнению с невосстановленными вариантами, что сильно отличает указанные катализаторы от остальных испробованных, для которых невосстановленные версии работали лучше. В диссертации отсутствует обсуждение этого интересного результата.
3. Некоторые претензии возникли к изложению методической части. Например, на рис. 3.44 видны частицы не округлой формы, а удлинённые. Однако в работе отсутствует формула расчета диаметров подобных частиц, а также не указано количество частиц, для которых построены распределения по размерам.
4. На странице 54 есть фраза «замена части бензола на нафталин, а затем на антрацен приводит к постепенному снижению УПП до 1044 м²/г» (с 1067 м²/г). Однако известно, что низкотемпературная адсорбция азота – не

очень точный метод, и ошибка достигает 10%, так что сомнительным выглядит утверждение на с. 37 о точности в 2%. Но даже при указанной точности ошибка для таких поверхностей составляет 21.34 м²/г. Можно ли в таком случае говорить о снижении величины? На рис. 3.1, 3.3 и 3.6 и др. видно несхождение кривых адсорбции и десорбции, характерное для неравновесной адсорбции, однако в работе это не обсуждается.

5. На с. 60 указано, что в катализаторах остается железо после сшивания. Обсуждается ли его каталитическая роль, например, влияние на свойства нанесенного палладия?
6. В разделе 3.4.3 не приведены спектры РФЭС высокого разрешения для Pd3d и S2p, а также расчетные соотношения Pd⁰/Pd²⁺ для описываемых систем до и после восстановления, однако проводится обсуждение этих результатов.
7. Тест с горячей фильтрацией интересно было бы провести для более активных невосстановленных катализаторов, в которых можно ожидать большей степени вымывания палладия.
8. В диссертации отсутствие внутридиффузионных ограничений обосновано тем, что «все полимеры были тонкодисперсными и хорошо смачивались выбранными растворителями». Вряд ли такое заявление можно назвать хорошо обоснованным.
9. В работе не объясняется, почему для восстановления катализаторов использовали борогидрид натрия, а восстановление проводили при очень низкой температуре (0-5°C).
10. В работе встречаются нечеткие формулировки, которые препятствуют правильному пониманию результатов и выводов, например: «Обнаружено, что 4-броманизол и 4-йоданизол в присутствии 1%-Pd/SHФ120-R взаимно ускоряют друг друга»; «Другой недостаток гомогенных палладиевых катализаторов – их отделение от продуктов реакции для повторного использования...» и т.д.

Перечисленные замечания не затрагивают сути и основных выводов работы и являются в некоторой части пожеланиями.

Раздел «Основные результаты работы и выводы» адекватно отражает содержание работы и полученные в ней результаты.

Таким образом, в диссертации Е.С. Бахваловой решена актуальная научная задача – разработаны физико-химические основы синтеза палладиевых катализаторов на новых аморфных полимерных носителях, в том числе модифицированных азот- и серосодержащими функциональными группами, выявлены основные закономерности их применения в реакции Сузуки для кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты с получением целевого продукта 4-метоксибифенила с высокой конверсией и селективностью, и продемонстрирована возможность применения в реакциях Соногаширы и Хека, что вносит существенный вклад в развитие области знания «кинетика и катализ».

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 - «Кинетика и катализ», в частности:

- 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.

Можно заключить, что диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» по содержанию, научной новизне, актуальности, объему и обоснованности результатов полностью соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации и авторефераты диссертаций на соискание ученых степеней (Положение о присуждении ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденное приказом №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями)), а ее автор, Елена Сергеевна Бахвалова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии
Федерального государственного
бюджетного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,

Доцент, д.х.н.

Локтева Екатерина Сергеевна

Подпись Локтевой Е.С. заверяю

И.о. декана химического факультета

Профессор

03.12.2024

ФГБУВО «Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова»

Каравайев С.С.



Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы 1.

Телефон +74959393337

e-mail: LES@kge.msu.ru

<https://istina.msu.ru/profile/Lokteva/>