

## 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  $Pd^0$ , 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 транс-метилирования, 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 м<sup>2</sup>/г» (с 1067 м<sup>2</sup>/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 м<sup>2</sup>/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 Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>2+</sup> 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](mailto:LES@kge.msu.ru)

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