

РЕЦЕНЗИЯ ВНУТРЕННЕГО РЕЦЕНЗЕНТА

на выпускную квалификационную работу Еремина Дмитрия Борисовича на тему
«Ключевое значение лабильности связи металл-лиганд в формировании активных центров
в каталитических системах на основе палладия»

Диссертационная работа посвящена изучению механизмов превращений каталитических систем Палладий/(N-гетероциклический карбеновый лиганд) в реакции Мизороки-Хека. Палладий-катализируемое кросс-сочетание — важнейшее направление современного органического синтеза — используются в качестве процесса, приводящего к образованию новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Преимуществами данных реакций являются высокие выходы и селективность, возможность получения широкого класса соединений и большой выбор исходных реагентов, среди которых алкены, амины, борорганические кремнийорганические, цинкорганические и магнийорганические соединения. Для создания эффективных и экономичных каталитических систем необходимо понимание процессов, происходящих в реакционной смеси. В литературе существует множество работ на тему «механизмы реакций кросс-сочетания, катализируемых палладием», в том числе много публикаций посвящено реакции Мизороки-Хека. К настоящему времени среди большинства исследователей сформировалось консенсусное мнение, согласно которому данная реакция протекает на комплексе палладия со степенью окисления 0 и состоит из стадий окислительного присоединения галогенида, координации и внедрения алкена, β -гидридного элиминирования с образованием продукта реакции, регенерации катализатора под действием основания. С другой стороны, в литературе есть ряд исследований, в которых приводятся данные об агрегации металла в данных процессах и образовании палладиевых наночастиц. Последние наряду с металлокомплексами также могут катализировать реакцию. В реакционной смеси присутствует сложная смесь как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Таким образом, для построения адекватной модели каталитических реакций на основе палладия недостаточно просто определить одну из структур активных катализаторов и описать каталитический цикл на ее основе. Возникает необходимость описания трансформаций самой каталитической системы. В связи с этим, изучение механизмов превращений каталитических систем на основе палладия, чему посвящена настоящая диссертационная работа, является актуальной задачей, представляющей интерес для фундаментальной науки и имеющей практическое значение.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены исследования превращений каталитических систем в ходе химических реакций и описательные модели данных процессов.

Во второй главе приводится экспериментальная часть.

В третьей главе — обсуждении результатов — представлены основные результаты работы, определяющие ее научную новизну.

1. Установлен механизм восстановления предшественника катализатора метанолом и ДМФА. В результате данного процесса происходит N-NHC сочетание с разрывом связи металл-карбен. Детектирован в качестве интермедиата гидридный комплекс палладия, наличие которого в реакционной смеси ранее только постулировалось.

2. Установлена структура активного металлокомплексного катализатора в реакции Мизороки-Хека при использовании системы Pd/NHC. Определен механизм реакции.

3. Приведены результаты квантово-химического расчетов R-NHC сочетания, как ключевого процесса превращения металлокомплексного катализатора. Экспериментально доказано образование винильной азолиевой соли в реакции Мизороки-Хека.

4. Определен механизм превращения палладиевого комплекса с NHC-лигандом под действием аминов и кислородсодержащих оснований.

В целом автором проделана большая экспериментальная работа. Получены новые интересные данные, которые грамотно и корректно интерпретированы. На основании полученных данных сделаны обоснованные выводы. Основные результаты опубликованы в высокорейтинговых научных журналах.

Диссертационная работа имеет ряд недостатков.

1. При обсуждении механизма восстановления палладиевого прекатализатора под действием амина в качестве одного из вероятных механизмов рассматривается диссоциация комплекса по связи металл-карбен. Из-за высоких энергий связи Pd-NHC данный путь реакции можно было бы исключить (энергия диссоциации комплекса NHC-Pd-DMF по связи металл-карбен, где NHC = диметилимидазол-2-илиден, составляет 57 ккал/моль).

2. Непонятно почему на рисунке 30 сигналы МС-спектра относят к комплексу 28, а не, к фрагментированному комплексу 27.

3. В одном из экспериментов проводится МС-мониторинг аниона $[\text{Et}_3\text{NH}_2]^-$. Непонятно, откуда взялась эта частица, и каким образом она соответствует связанной азолиевой соли. Необходимо дополнительное пояснение.

4. На странице 57 диссертации говорится о динамической природе реакции Мизороки-Хека. Под динамической природой реакции обычно понимают то, что она является обратимой. Реакции Мизороки-Хека необратима.

5. В работе убедительно показано, что в реакции Мизороки-Хека гомогенным катализатором является анионный комплекс палладия. При этом утверждается, что в качестве противоиона к палладиевому комплексу выступает азолиевый катион, хотя определить это по МС-спектру невозможно. Существует теоретическая возможность, что аммониевый катион входит в состав активного катализатора. Выбор карбенового катиона в данном случае, на мой взгляд, недостаточно обоснован.

Приведенные недостатки не снижают научной ценности работы, выполненной на высоком уровне.

Таким образом, работа отвечает всем требованиям, а ее автор Еремин Дмитрий Борисович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 «Органическая химия».

Вывод: представленная работа заслуживает оценки **Отлично**.



Костюкович А.Ю.

РЕЦЕНЗИЯ ВНЕШНЕГО РЕЦЕНЗЕНТА

на выпускную квалификационную работу Еремина Дмитрия Борисовича на тему
«Ключевое значение лабильности связи металл-лиганд в формировании активных центров
в каталитических системах на основе палладия»
представленной на Государственную итоговую аттестацию.

Работа Еремина Д.Б. посвящена исследованиям крайне важной и востребованной области современной органической химии – металлокомплексным каталитическим реакциям, которые изменили образ мышления химиков и открыли новые возможности в синтезе практически значимых соединений для медицины, сельского хозяйства и энергетики. Несмотря на широчайший аппарат прикладных методик, в частности в реакции Мизороки-Хека, на сегодняшний день очень малое внимание уделено превращениям катализаторов и истинной природе каталитических систем, поэтому цель данного исследования: доказательство динамической природы каталитической системы в реакции Мизороки-Хека при использовании комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, – является актуальной и важной.

Дмитрий Борисович в ходе своего исследования проделал важную методологическую работу, в результате чего была создана установка, позволяющая в режиме реального времени изучать реакции органической химии с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Применение данной техники позволило детектировать ряд ключевых интермедиатов в реакции Мизороки-Хека, в частности нестабилизированный гидрид палладия, существование которого ранее лишь предполагалось теоретически. Более детальное изучение влияния оснований, важных компонентов любой каталитической реакции, позволило открыть новые превращения монокарбеновых комплексов в дикарбеновые под действием триэтиламина или же в азоланы под действием кислородсодержащих оснований.

Из работы ясно, что работа представляет собой целостное научное исследование, выполненное по классическим канонам с привлечением современных физико-химических методов анализа.

Результаты исследования представлены в печати в достаточной мере, а также успешно доложены на ряде конференций в том числе с устными докладами. Замечаний принципиального характера нет, поэтому считаю, что работа Еремина Д.Б. полностью соответствует присвоению ему квалификации *Исследователь. Преподаватель-исследователь*.

Вывод: представленная работа заслуживает оценки **Отлично**.

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН

 Махова Н.Н.

Подпись руки д.х.н., проф. Маховой Н.Н. заверяю.
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



 / Коршевец И.К.