

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Рыбочкина Павла Владимировича «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа П.В. Рыбочкина является частью проводимых школой академика В.П. Ананикова систематических исследований в области катализа реакций кросс-сочетания, ставших важнейшим звеном ресурсо- и энергосберегающих технологий тонкого органического синтеза. Разработка экологически безопасных и экономически эффективных способов получения катализаторов реакций кросс-сочетания для промышленного синтеза ценных химикатов – одна из центральных технологических проблем. Ее успешное решение во многом определяет возможность устойчивого развития индустриального общества. С учетом этого, диссертационная работа П.В. Рыбочкина, посвященная разработке простых и удобных способов приготовления палладиевых катализаторов на бактериальных клетках – несомненно **актуальное** исследование.

В диссертации предложено использование бактерий *Paraccocus yeei* ВКМ В-3302 в качестве носителей наноразмерных форм палладия с узким распределением наночастиц Pd по размерам в диапазоне 1–7 нм. Таким путем были получены новые биогибридные катализаторы реакций Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры, не уступающие по эффективности коммерческим катализаторам Pd/C. Предложенный метод получения катализаторов оказался простым, быстрым и дешевым по всем параметрам – по энерго-, ресурсо- и трудозатратам. Но автор не остановился на достигнутом и существенно развил свой успех: полученный биогибридный катализатор был иммобилизован в кремнийорганическую матрицу. Это позволило при неизменной каталитической эффективности снизить вымывание палладия из матрицы и значительно увеличить срок службы катализатора. В совокупности все перечисленное выше составляет **научную новизну и практическую значимость работы**.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным использованием современных апробированных физико-химических методов исследования (ПЭМ, СЭМ, хромато-масс-спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, РФЭС, микро-рентгенофазовый анализ, ЯМР и др.). Приведенные в работе результаты были неоднократно представлены на различных престижных конференциях, а также опубликованы в высокорейтинговых профильных журналах.

В качестве **замечаний к автореферату** можно отметить:

1. Соискателем предложено использование выделенных из активного ила очистных сооружений г. Тулы бактерий *Paraccocus yeei* ВКМ В-3302 в качестве носителей наночастиц Pd. Возникает вопрос, насколько уникальна для таких целей именно эта культура?
2. В тексте автореферата имеются неудачные выражения, некоторые приведены ниже:

- 2а) Последнее предложение на стр. 4 «Большинство работ о формировании наночастиц металла с использованием бактерий ограничены и не фокусируются на детальном исследовании каталитической активности полученных биогибридных материалов...». Здесь нет ясности, в чем именно соискатель видит ограниченность – в количестве таких работ или в узости анализа вопроса.
- 2б) Не вполне понятно, что понимает автор под «выходом продукта реакции» и «числом циклов», напр., на Рис. 12. Как известно, выход продукта реакции растет со временем реакции, что продемонстрировано Рис. 13. Возможно при обсуждении приведенных на Рис. 12 результатов подразумевается, что в каждом «цикле» субстрат расходуется полностью. Тогда, во-первых, это следует прямо указать в тексте и, во-вторых, выход продукта, отнесенный к израсходованному субстрату, обычно называют селективностью. Кстати, в этом случае следовало бы также привести в тексте количество загруженного субстрата по отношению к катализатору в каждом цикле.
- 2в) Стр. 15, последнее предложение абзаца под Рис. 12: «Основная форма палладия до и после 5 циклов реакции Мизороки-Хека – Pd(0) (по данным микро-РФА)». Во-первых, микро-рентгенофлуоресцентный анализ не дает информации о состоянии окисления металла. Во-вторых, процитированное выражение противоречит данным РФЭС (Рис. 9 и последний абзац на стр. 12).
3. Кстати, вызывают некоторое удивление приведенные на Рис. 9 данные РФЭС. Из деконволюции спектра РФЭС следует, что содержание каталитически активной формы палладия – Pd⁰ – всего 6 ат.%, весь остальной металл находится в окисленном состоянии. Возможно такой результат явился следствием анализа *ex situ*. Здесь было бы резонно воспользоваться методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), позволяющими получать *operando* и в режиме реального времени информацию об окислительном состоянии и окружении металла на наноуровне.
4. В разделе «3. Кинетические эксперименты с катализатором Pd/P. yeai» (стр. 16) в реакции Мизороки-Хека стирола с пара-нитроидбензолом в качестве побочного продукта образуется 4,4'-динитро-1,1'-бифенил (Схема 4), причем с весьма высоким выходом (Рис. 13). Как последний получается, в результате гомо-электрофильного C-C-сочетания пара-нитроидбензола? Но в таком случае необходим восстановитель для восстановления ArPd^{II} – продукта окислительного присоединения к Pd⁰ этого субстрата. Что может служить восстановителем в системе, приведенной на Схеме 4?

Все вышесказанное не влияет на общую положительную оценку работы, не ставит под сомнение научную новизну и практическую значимость результатов исследований.

Представленная диссертационная работа соответствует пункту 3 Направления исследования паспорта специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ, а именно: «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности».

Диссертационная работа Рыбочкина П.В. на тему «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» является завершенной научно-квалификационной работой, которая по актуальности задачи, уровню выполнения, научной новизне, практической значимости, а также личному вкладу автора соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, П.В. Рыбочкин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Дата составления отзыва: 05 июня 2025 г.

Краснякова Татьяна Вадимовна

кандидат химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), доцент
ведущий научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Митченко Сергей Анатольевич

доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия), профессор
главный научный сотрудник отдела исследований электрофильных реакций
ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

Почтовый адрес: 283114, Донецкая Народная Республика, г.о. Донецк, г. Донецк,
ул. Р. Люксембург, 70

Тел. +7 856 311 68 30

e-mail: ipocc.dn@yandex.ru

Подписи к.х.н., доц. Т.В. Красняковой и д.х.н., проф. С.А. Митченко заверяю:

Ученый секретарь ФГБНУ «Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л.М. Литвиненко»

А.И. Помещенко

