

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Полынского Михаила Вячеславовича “Квантово-химическое исследование палладиевых систем и эволюции катализаторов в реакции сочетания с арилгалогенидами”**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 — физическая химия, и 02.00.03 — органическая химия.

Диссертационная работа Полынского Михаила Вячеславовича посвящена теоретическому изучению катализаторов Pd/C и изменений, протекающих в процессе их функционирования на примере реакции Негиши. Изучение механизмов эволюции катализатора с помощью квантово-химических методов позволяет на молекулярном уровне исследовать, как может функционировать катализатор, что особенно важно при реализации стратегии направленного компьютерного дизайна.

В ходе работы были построены модели практически всех взаимодействий в статическом состоянии, которые могут наблюдаться в катализитических системах, а именно взаимодействие подложки и субстрата, подложки и металлического палладия, металлического палладия, субстрата, и продуктов этого взаимодействия друг с другом. В результате рассмотрения были установлены структуры комплексов, которые могут образовываться в процессе вымывания палладия в раствор, а также изучена их реакционная способность.

Так, в работе было показано, что комплексы палладия, образованные путем присоединения органических фосфинов и аминов, а также окислительного присоединения арилгалогенидов являются лабильными, и могут выступать в качестве интермедиатов в катализитическом цикле. В то же время, при замещении органических лигандов на галогенидные происходит стабилизация координационной сферы, в результате чего комплексы теряют активность и выбывают из катализитического процесса. Кроме этого, в ходе реакции может происходить обратный захват палладия с образованием малоактивных наночастиц, либо массивного палладия, что приводит к дезактивации катализатора. Также рассмотрен вопрос взаимодействия комплексов палладия с комплексами цинка, в результате чего установлено, связь Pd-Zn имеет ковалентный характер, поэтому такие биметаллические комплексы также неактивны в реакции. В результате данной работы предложены способы увеличения активности катализатора за счет увеличения времени жизни в растворе вымытого палладия (добавление NMe₃), а также за счет связывания субпродукта реакции — галогенидов цинка, в комплексы [ZnHal]²⁻ (добавление LiHal).

В следующей части работы было изучено сродство палладия к дефектам на поверхности углерода и показано, что высокая концентрация дефектов может препятствовать образованию малоактивной палладиевой черни за счет обратного захвата короткоживущих форм палладия. В заключительной части был предложен и протестирован полуэмпирический метод для оценки теплоты адсорбции веществ на поверхности углерода.

Несомненно, данная работа является масштабным исследованием, которое помогает систематизировать знание о механизмах протекания реакций кросс-сочетания, а также позволяет разрабатывать способы направленной модификации методик этой реакции с целью повышения активности и времени жизни катализатора. Полученные данные имеют важное прикладное значение.

В ходе изучения работы возник ряд замечаний:

1. Не полностью рассмотрен вопрос о взаимодействии адсорбированных форм палладия с адсорбированным субстратом, хотя, как правильно замечено перед заключением, этот процесс не стоит исключать при изучении предложенных катализитических систем.
2. Положения 8 и 9 не согласуются по стилю с остальными.

3. В тексте автореферата замечены ошибки: опечатку на 6 стр. «Теоретическое рассмотрение природы Pd(0)-Zn(0)-связи» вероятно следует читать как «Теоретическое рассмотрение природы Pd(0)-Zn(II)-связи»; Предложение про якорные дефекты на 18 стр. дублируется.

Указанные замечания носят рекомендательный характер, и не снижают высокую оценку работы. Работа Полянского М.В. полностью соответствует требованиям П. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям на присуждение ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 — физическая химия, и 02.00.03 — органическая химия

Отзыв составил:

Васильченко Данила Борисович

Кандидат химических наук

Старший сотрудник лаборатории химии редких платиновых металлов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Адрес организации:

630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

Тел. 8 (383) 330-94-90 (Официальный телефон организации)

8-913-390-19-03 (Васильченко Д.Б.)

Веб-сайт организации: <http://niic.nsc.ru/>

Адрес электронной почты автора отзыва: vasilchenko@niic.nsc.ru

Согласен на обработку персональных данных.

/Д.Б. Васильченко/
Новосибирск, 9 октября 2020.

Подпись Васильченко Д.Б. заверяю.

Ученый секретарь ФГБУН ИНХ СО РАН



/О.А. Герасько/