

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН
академику М. П. Егорову

Я, Федоров Алексей Юрьевич, д.х.н., профессор, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Пенцака Евгения Олеговича «Исследование механизма формирования и эволюции катализатора Pd/C в реакциях Сузуки и Хека», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Д.х.н., проф.
государственного
Н.И. Лобачевского

Нижегородского
университета им.



Федоров А.Ю.

Подпись Федорова А.Ю. заверяю,
Ученый секретарь ННГУ

Черноморская Л.Ю.

Сведения об официальном оппоненте

1. **Ф.И.О. оппонента:** Федоров Алексей Юрьевич.

2. **Ученая степень и наименование отрасли науки:** доктор химических наук (02.00.03, органическая химия).

3. **Список публикаций по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):**

1. A.V. Nyuchev, K.V. Schegravin, M.A. Lopatin, V.V. Fokin, I.P. Beletskaya, A.Yu. Fedorov, "Synthesis of Fluorescent Boron Difluoride Complexes of 3-Acyl-4-hydroxy-coumarins", *Synthesis* 2014, 46, 3239-3248.

2. N.S. Sitnikov, A.S. Kokisheva, G.K. Fukin, J.-M. Neudörfl, H. Sutorius, A. Prokop, V.V. Fokin, H.-G. Schmalz, A.Yu. Fedorov, "Synthesis of Indole-Derived Alcolchicine Congeners through Pd-Catalyzed Intramolecular C-H Arylation Reaction", *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 6481-6492.

3. Yu.B. Malysheva, S. Buchvalova, E.V. Svirshevskaya, V.V. Fokin, A.Yu. Fedorov, "Negishi Cross-Coupling Reactions as a Route to Isocombretastatines", *Synlett* 2013, 24, 1772-1776.

4. N.S. Sitnikov, J. Velder, L. Abodo, N. Cuvelier, J. Neudorfl, A. Prokop, G. Krause, A.Yu. Fedorov, H.-G. Schmalz, "Total synthesis of indole-derived alcolchicine analogs exhibiting strong apoptosis-inducing activity", *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 12096-12102.

5. A.Yu. Fedorov, A.V. Nyuchev, I.P. Beletskaya, "Catalytic methods of creation and functionalization of the coumarin skeleton", *Chem. Heterocycl. Comp.* 2012, 48, 166-178.

6. A.V. Nyuchev, E.A. Sharonova, N.A. Lenshina, A.S. Shavyrin, M.A. Lopatin, I.V. Balalaeva, I.P. Beletskaya, A.Yu. Fedorov, "Synthesis of coumarin fluorescent triazolylglycosides", Tetrahedron Lett. 2011, 52, 4196-4199.

4. **Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент написания отзыва:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского".

5. **Занимаемая должность:** профессор кафедры органической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Д.х.н., проф. Нижегородского
государственного университета им.
Н.И. Лобачевского

Федоров А.Ю.

Подпись Федорова А.Ю. заверяю,
Ученый секретарь ННГУ



Черноморская Л.Ю.

Отзыв
официального оппонента по диссертации
Пенцака Евгения Олеговича
на тему «Исследование механизма формирования и эволюции
катализатора Pd/C в реакциях Сузуки и Хека», представленной на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Актуальность темы исследования

Работа Е. О. Пенцака выполнена в актуальной области органической химии и посвящена разработке эффективных металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы для проведения реакций кросс-сочетания в растворителях и без них.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в металлокомплексном катализе за последние 20 лет, созданные к настоящему времени методы решают далеко не все задачи органического синтеза. В частности, актуальным остается поиск каталитических систем удовлетворяющим принципам «зеленой химии». Так, в гомогенном катализе сложной задачей является отделение продуктов реакции от микропримесей тяжелых металлов, выполняющих роль катализатора. Применение катализаторов на твердых носителях, частично решает эту проблему, однако, часто встречающееся явление личинга – вымывания катализатора с подложки в раствор приводит к загрязнению продуктов реакций тяжелыми металлами и снижению активности нанесенного катализатора. Одним из методов позволяющих исключить эффект личинга является проведение реакций без растворителей. Этот привлекательный с экологической точки зрения подход популярен на протяжении нескольких десятилетий, однако, ограничения, связанные с массо- и теплопереносом серьезно сдерживают развитие этого, безусловно, перспективного направления.

При разработке новых каталитических систем путем нанесения металлических наночастиц (Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Ag) на углеродные носители автор данной работы не только провел скрупулезную оптимизацию условий создания новых материалов, способных катализировать реакции кросс-сочетания, как в жидкой, так и в твердой фазе, но также сделал попытки понять механизм взаимодействия металлических частиц с углеродными материалами различной природы и морфологии.

Таким образом, представленная работа актуальна не только с точки зрения разработки новых каталитических систем для создания связей С-С, но и с позиций изучения фундаментальных основ материаловедения.

Общая структура и апробация работы

Рецензируемая работа изложена на 146 страницах, содержит 15 таблиц, 39 рисунков и 36 схем. Список литературы включает 314 наименований. Работа опубликована в 4 научных статьях, доложена на 5 научных конференциях.

Литературный обзор

Приведенный в работе Е. О. Пенцака литературный обзор (54 страниц, 298 литературных источника) состоит из трех тематически связанных разделов, посвященных (а) реакциям кросс-сочетания Сузуки и Хека на металлических катализаторах, нанесенных на углеродные материалы; (б) применению микроволнового излучения в органическом синтезе в присутствии углеродных материалов и (в) типам металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы.

Обзор является содержательным, имеет аналитический характер. Автор не только описывает успехи, достигнутые в указанных областях, и анализирует влияние различных факторов на особенности получения гетерогенных катализаторов на углеродной основе и их применению в металл-катализируемых превращениях. Приведенный материал четко формулирует сложность реализуемой диссертантом задачи - зависимость эффективности каталитического процесса от морфологии и удельной площади каталитической поверхности, легкая агломерация каталитических частиц, непонятность механизмов взаимодействия металлических наночастиц с углеродными материалами и существенное влияние этих взаимодействий на каталитические процессы, проблемы с массопереносом реагентов, из-за микропористой поверхности подложек и многое другое. С другой стороны, огромное разнообразие углеродных материалов, построенных из «элементарного» графенового строительного блока – графен, графит, сажа, различные типы активированных углей, углеродные нанотрубки, фуллерены, нановолокна, наностенки и т.д. позволяют конструировать свойства подложки с нанесенным на нее катализатором под различные конкретные задачи.

Научная новизна.

В ходе выполнения своего исследования Е. О. Пенцак получил ценные научные результаты. Эти результаты можно условно отнести к нескольким «научным сюжетам»:

- 1) Формирование нанесенных на углеродные материалы катализаторов.
- 2) Изучение влияния микроволнового облучения на полученные твердофазные катализаторы.
- 3) Исследование каталитической активности нанесенных на углеродные материалы катализаторов в реакциях Сузуки и Хека.

В первой части работы автором предложена эффективная методика нанесения наночастиц палладия и платины на углеродные материалы (графит, деламинарованный графит, нанотрубки, активированные угли) путем разложения комплексов M_2dba_3 ($M = Pd, Pt$) в хлороформе. Метод позволяет контролировать размер получаемых металлических наночастиц в диапазоне от 2-3 нм до 11-14 нм в зависимости от концентрации комплексов M_2dba_3 и температуры его разложения. Предложенный способ позволяет нанести каталитически активный металл на углеродную поверхность в одну стадию, избегая этапа прокаливания и использования восстановителей т.к. в исходных комплексах металлы находятся в нулевой степени окисления. В случае графита или деламинарованного графита наночастицы металлов селективно прикрепляются к дефектам на поверхности углеродного материала – к краям листов графита, топологическим дефектам на поверхности графита, единичным вакансиям, дефектам Стоуна-Уэйлса, к метастабильным доменам на поверхностях графенового материала. Эта особенность позволяет осуществить эффективную визуализацию дефектов на поверхности углеродного материала с применением электронной микроскопии, и, как следствие, картографировать участки реакционной способности поверхности.

При использовании углеродных материалов, не содержащих гладких поверхностей графеновых листов, таких как активированные угли или обработанные в шаровых мельницах графит или углеродные нанотрубки, наночастицы на поверхности располагались равномерно, не образуя упорядоченных структур.

Во второй части работы автором показано, что при микроволновом облучении подложек с металлосодержащими наночастицами ($M = Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Ag$) могут происходить серьезные изменения морфологии, как углеродной поверхности, так и самих наночастиц. Сильное влияние на эти

изменения оказывали атмосфера, в которой проводили облучение образца и длительность облучения. Показана возможность создания на поверхности углеродных материалов различных углеродных наноструктур.

Так, при облучении образцов графита с нанесенными металлическими наночастицами на воздухе образовывались поры и траншеи. Увеличение времени микроволнового облучения приводило к увеличению пористости углеродного материала и агломерации металлических наночастиц.

При облучении углеродных материалов с нанесенными металлическими наночастицами в вакууме наблюдалось образование наностенок, нанотрубок и нанолуковиц. Автором сделано предположение, что при поглощении образцом СВЧ-излучения происходит плавление наночастиц металла, сопровождающееся растворением графита в расплавленных наночастицах. После достижения предельной концентрации углерод выделяется на поверхности металла, что и приводит к образованию нанотрубок и подобных им структур. При этом происходит рост нанотрубки «от вершины». В присутствии кислорода воздуха образование нанотрубок не происходит вследствие выгорания выделившегося на поверхности металла углерода. Это предположение косвенно подтверждается тем, что в ряду металлов $M = Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Ag$, рост нанотрубок наблюдался для никеля, кобальта и в меньшей степени для палладия – металлов наиболее эффективно растворяющих углерод.

В работе показано, что микроволновое облучение катализаторов, нанесенных на углеродный материал, приводит к существенному снижению их активности, что связано с изменением морфологии каталитической поверхности. Данные выводы были сделаны на примере реакций Хека и Сузуки.

Впервые была изучена реакция Сузуки с участием твердотельных реагентов без использования растворителей и жидких реагентов с применением палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродный материал. Показана возможность количественного протекания данных реакций в условиях термического нагревания без перемешивания с высокими – количественными выходами. Показано, что кристаллизационная вода в реагентах, а также вода, образующаяся при олигомеризации арилбороновых кислот может существенно ускорять данные реакции. Установлено, что распределение по активности арилбороновых кислот для твердофазных процессов соответствует таковым для процессов в жидкой фазе т.е. донорные заместители в ароматических фрагментах арилбороновых кислот

увеличивали их активность, а акцепторные – снижали. Показано, что используемая каталитическая система может быть рециклизована минимум семь раз.

Автором предложена методика модификации углеродной подложки путем формирования дефектов на углеродном материале с применением травления частицами никеля. Установлено существенное увеличение активности палладиевых катализаторов, нанесенных на модифицированную таким образом подложку на примере каталитической реакции Сузуки.

Достоверность полученных результатов

Результаты рецензируемой работы сомнений не вызывают, поскольку получены на основе квалифицированного применения современных методов органического синтеза и физико-химического исследования: ЯМР- и масс-спектроскопии, сканирующей микроскопии, рентгено-спектроскопическим и термогравиметрическим методами, а также квантово-механическими подходами. Полученные результаты обсуждены с использованием новых данных современной химической литературы.

Практическая значимость

Практическая ценность полученных результатов определяется тем, что в диссертации предложен эффективный метод визуализации дефектов на поверхности углеродного материала с применением электронной микроскопии, что позволяет картографировать участки реакционной способности поверхности.

Предложены эффективные катализаторы для гетерогенных процессов кросс-сочетания.

Замечания

Работа Е. О. Пенцака выполнена на высоком экспериментальном уровне, тщательно оформлена, изложена четко и аргументировано. По работе отсутствуют сколько-нибудь серьезные замечания. Имеются вопросы, носящие дискуссионный характер:

1. Часть работы посвящена изучению влияния воды на протекание твердофазной реакции Сузуки. Какое минимальное количество воды провоцирует эту реакцию в твердой фазе? Проверялись ли используемые в этой реакции основания после прокаливании на присутствие воды (например, кристаллогидрат карбоната цезия

- разлагается при 150-160 °С, кристаллогидрат карбоната калия разлагается при 100-150 °С в вакууме)?
2. Возможно ли масштабирование исследуемой авторами каталитической реакции Сузуки без растворителей с использованием катализаторов, нанесенных на углеродные материалы, например, при перемешивании или добавлении небольшого количества воды?
 3. Наблюдалось ли изменение морфологии катализатора, нанесенного на углеродный материал после его рециклизации?
 4. Автор диссертации проводил реакцию Сузуки, катализируемую палладиевыми катализаторами, нанесенными на углеродный материал в присутствии стехиометрических количеств оснований – карбонатов щелочных металлов. Учитывалась ли возможность протекания этих превращений на «гомеопатических» количествах палладиевых наночастиц, присутствующих в виде примесей в данных основаниях (см., например, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 161-168)?
 5. На стр. 10 диссертации утверждается, что экологически и экономически целесообразным растворителем для каталитических процессов является вода. Это утверждение спорно, если принять во внимание стоимость глубокой очистки воды после промышленных процессов.
 6. В работе есть небольшое количество неточностей и неудачных фраз, например, на стр. 17 автореферата утверждается, что реакцию Сузуки без растворителей с твердотельными реагентами можно проводить при температуре до 100 °С, а на стр. 100 диссертации, что до 110 °С; в реакциях получают «продукты с высокими выходами», а не «высокие выходы продуктов» (см., например, стр. 15, 16 диссертации); несоответствие рис. 2.22 на стр. 88 и текста в первом абзаце на стр. 89; в литературном обзоре фраза «совсем недавно» отсылает читателя в 2005 год, в связи, с чем возникает вопрос, а в каком году автор начал писать литературный обзор?

Очевидно, что указанные вопросы не принципиальны и не могут повлиять на общую высокую оценку работы и, тем более, не ставят под сомнение ценность полученных в ней результатов.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы Пенцак Евгений Олегович провел фундаментальное исследование в области создания новых

каталитических систем для создания связей Углерод-Углерод с использованием металлических катализаторов, нанесенных на углеродные материалы. В работе решается крупная научно-прикладная задача: разработка новых методологий создания связей Углерод-Углерод.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах Перечня ВАК и материалы докладов на 5 научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание работы.

Полученные в диссертации результаты могут быть рекомендованы для применения в научных организациях, в которых изучаются методы получения и применение органических соединений: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, ИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ИОРХ им. А.Е. Фаворского СО РАН, РУДН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова и др.

Диссертационная работа Пенцака Е.О. «Исследование механизма формирования и эволюции катализатора Pd/C в реакциях Сузуки и Хека» соответствует требованиям пункта 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842» и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложен новый подход создания эффективных катализаторов для создания связей Углерод-Углерод с применением палладиевых наночастиц, нанесенных на углеродные материалы.

В целом, нет сомнений в том, что Евгений Олегович Пенцак заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зав. кафедры органической химии
автономного государственного учреждения высшего
образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»,
проф.

603950 Нижний Новгород
пр. Гагарина 23, корп. 2
химический факультет,
кафедра органической химии
тел: (831) 4623232
E-mail: afnn@rambler.ru

Фёдоров Алексей Юрьевич
04.09.2015

