

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Полынского Михаила Вячеславовича «Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях 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 интересному аспекту современного катализа и органической химии, а именно, исследованию динамических превращений каталитически активных комплексов в модельных реакциях сочетания с арилгалогенидами. В качестве исследуемых систем автором были выбраны комплексы палладия, в том числе и нанесенные на поверхность графена (модель углеродной подложки). В рамках данного исследования рассмотрены палладиевые наночастицы и молекулярные формы палладия в одной модельной системе и на основе результатов компьютерного моделирования сформулирована схема образования «коктейля» различных молекулярных частиц палладия под действием арилгалогенидов, фосфиновых лигандов, модельного основания триметиламина и галогенид-ионов. Важно отметить, что рассмотрение различных форм палладия в составе «коктейльных» каталитических систем, а также путей их стабилизации, активации и дезактивации имеет решающее значение для стратегии направленного дизайна палладиевых катализаторов. В связи с этим актуальность диссертационной работы Полынского М.В., безусловно, не вызывает сомнений.

В представленном исследовании сформулирована модель эволюции палладиевых каталитических систем в реакциях сочетания с арилгалогенидами, учитывающая взаимопревращения различных комплексов палладия в растворе и показывающая возможные пути дезактивации и повторной активации.

Для реакций кросс-сочетания Негизи предложен новый механизм самоингибирования в результате образования биметаллических Pd-Zn-комплексов. Структуры этих комплексов установлены в соответствии с результатами квантово-химических расчетов, с привлечением подходов квантово-топологического анализа. Предложено альтернативное литературному описание промотирующего эффекта, вызываемого добавками LiX в реакции Нигизи.

Установлено средство точечных и линейных дефектов на поверхности углерода к Pd(0). Показано, что адсорбция Pd(0) на бездефектной поверхности описывается значительно меньшей энергией связывания в сравнении с адсорбцией на дефектах. Предложена высокоточная методика квантово-химического расчета энтальпии адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на модельной углеродной поверхности, а также гипотеза о катализе монометаллическими комплексами, вымываемыми с поверхности металлического Pd(0), на поверхности углерода.

Представленные данные и выводы, сделанные на их основе, являются основой для разработки универсальных палладиевых катализаторов. Используя предложенные модели можно оценивать влияние избытка субстрата, добавок основания или солей на стабильность систем при планировании или оптимизации синтезов с арилгалогенидами, а также целенаправленно разрабатывать более эффективные (пре)катализаторы в реакции

Негиши. Кроме того, полезным в планировании синтеза нанесенных катализаторов Pd/C можно считать теоретически полученный ряд сравнения сродства различных точечных и линейных дефектов углеродной поверхности.

Работа представляет собой законченное исследование, выполнена на высоком теоретическом уровне, ее результаты имеют значительную ценность и достаточно полно отражены в публикациях. Достоверность полученных данных и сделанных выводов не вызывает сомнений. Существенных замечаний по автореферату нет.

В целом диссертационная работа Полинского Михаила Вячеславовича полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор – Полинский Михаил Вячеславович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя:

Почтовый адрес:

Телефон:

Адрес электронной почты:

Наименование организации:

Должность:



Иванов Андрей Викторович

664033 Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

+7-3952-51-14-31

ivanov@irioch.irk.ru

ФГБУН Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН

Директор института, доктор  
химических наук

Ф.И.О. составителя:

Почтовый адрес:

Телефон:

Адрес электронной почты:

Наименование организации:

Должность:



Титова Юлия Юрьевна

664033 Иркутск, ул. Фаворского, д. 1

+7-3952-42-69-11

titova@irioch.irk.ru

ФГБУН Иркутский институт химии им.  
А.Е. Фаворского СО РАН

Главный научный сотрудник, доктор  
химических наук

