

Директору Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
академику РАН М.П. Егорову

Я, Кетков Сергей Юлиевич, д.х.н., согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы 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» в диссертационный совет Д 002.222.02 при ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

д.х.н., в.н.с.,
заведующий Лабораторией
строения металлоорганических
и координационных соединений
ФГБУН Института
металлоорганической химии
им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

« 10 » 09 2020 г.
Кетков С.Ю. Кетков

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук

Шальнова К.Г. Шальнова



Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Кетков Сергей Юлиевич.

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация: д.х.н., специальности 02.00.08 — «химия элементарноорганических соединений» и 02.00.04 — «физическая химия».

3. Список публикаций оппонента:

1. Lyssenko K.A., Antipin M.Y., Ketkov S.Y. Electron density distribution in vanadocene ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂V and mixed metallocenes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)M($\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7$) (M = Ti, V, or Cr) and ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ti($\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8$). // Russ. Chem. Bull. 2001. Vol. 50, № 1. P. 130–141.

2. Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Golovanov D.G., Ketkov S.Y., Antipin M.Y. Estimation of the barrier to rotation of benzene in the ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Cr crystal via topological analysis of the electron density distribution function // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, № 20. P. 6545–6551.

3. Ketkov S.Y., Selzle H.L. Vibrational Frequencies and Ionization Energy of Bis(η^6 -Benzene)Chromium as Studied by Density Functional Theory // Zeitschrift fur Phys. Chemie. 2007. Vol. 221, № 5. P. 597–607.

4. Fedushkin I.L., Skatova A.A., Ketkov S.Y., Eremenko O. V., Piskunov A. V., Fukin G.K. [(dpp-bian)Zn-Zn(dpp-bian)]: A zinc-zinc-bonded compound supported by radical-anionic ligands // Angew. Chemie - Int. Ed. 2007. Vol. 46, № 23. P. 4302–4305.

5. Markin A. V., Smirnova N.N., Bykova T.A., Ruchenin V.A., Titova S.N., Gorina E.A., Kalakutskaya L. V., Ob'edkov A.M., Ketkov S.Y., Domrachev G.A. Thermodynamics of dimer fullerene complex [(Me₃Si)₃C₆₀]₂ in the range from $0 \leq T/K \leq 480$ // J. Chem. Thermodyn. 2007. Vol. 39, № 5. P. 798–803.

6. Fedushkin I.L., Eremenko O. V., Skatova A.A., Piskunov A. V., Fukin G.K., Ketkov S.Y., Irran E., Schumann H. Binuclear zinc complexes with radical-anionic diimine ligands // Organometallics. 2009. Vol. 28, № 13. P. 3863–3868.

7. Rychagova E.A., Kalakutskaya L. V., Titova S.N., Domrachev G.A., Ketkov S.Y., Razuvaev G.A. Polyadducts of fullerene C₆₀ with *tert*-butyl groups // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2011. Vol. 60, № 9. 1888–1898 p.
8. Begantsova Y.E., Bochkarev L.N., Ketkov S.Y., Baranov E. V., Bochkarev M.N., Yakhvarov D.G. Synthesis, characterization and photophysical properties of new cyclometallated platinum(II) complexes with pyrazolonate ancillary ligand // J. Organomet. Chem. 2013. Vol. 733. P. 1–8.
9. Kremlev K. V., Obiedkov A.M., Ketkov S.Y., Kaverin B.S., Semenov N.M., Domrachev G.A., Gusev S.A., Tatarskiy D.A., Yunin P.A. New hybrid material based on multiwalled carbon nanotubes decorated with rhenium nanoparticles // J. Surf. Investig. 2015. Vol. 9, № 4. P. 694–698.
10. Petrova O. V., Nekipelov S. V., Mingaleva A.E., Sivkov V.N., Obiedkov A.M., Kaverin B.S., Kremlev K. V., Ketkov S.Y., Gusev S.A., Vyalikh D. V., Molodtsov S.L. Study of composite MWCNT/pyrolytic Cr interface by NEXAFS spectroscopy // Journal of Physics: Conference Series. Institute of Physics Publishing, 2016. Vol. 741, № 1. P. 012038.
11. Ketkov S.Y., Tzeng S.-Y., Wu P.-Y., Markin G. V., Tzeng W.-B. DFT-Supported Threshold Ionization Study of Chromium Biphenyl Complexes: Unveiling the Mechanisms of Substituent Influence on Redox Properties of Sandwich Compounds // Chem. - A Eur. J. 2017. Vol. 23, № 55. P. 13669–13675.
12. Zhigulin G.Y., Zabrodina G.S., Katkova M.A., Ketkov S.Y. Quantum chemical study of formation of CuII–YIII metallamacrocyclic complexes based on glycinehydroximate ligands // Russ. Chem. Bull. 2018. Vol. 67, № 7. P. 1173–1181.
13. Kremlev K. V., Ob'edkov A.M., Ketkov S.Y., Kaverin B.S., Semenov N.M., Lopatina T.I., Gusev S.A., Tatarskii D.A., Yunin P.A. Synthesis of Hybrid Materials Based on Iron Nanoparticle-Decorated Multiwalled Carbon Nanotubes // Inorg. Mater. 2018. Vol. 54, № 3. P. 233–236.
14. Zhigulin G.Y., Zabrodina G.S., Katkova M.A., Ketkov S.Y. DFT studies of the electron density distribution and donor-acceptor interactions in water-soluble

aminohydroximate metallamacrocyclic CaII and YIII complexes // Russ. Chem. Bull. 2019. Vol. 68, № 4. P. 743–750.

15. Ketkov S. Substituent effects on the electronic structures of sandwich compounds: New understandings provided by DFT-assisted laser ionization spectroscopy of bisarene complexes // Dalton Trans. 2020. Vol. 49, № 3. P. 569–577.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

5. Занимаемая должность: заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник.

Почтовый адрес: 603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49

Телефон: +7 (831) 462-7709 (общий)

Электронный адрес: sketkov@iomc.ras.ru

д.х.н., в.н.с., зав. Лабораторией
строения металлоорганических
и координационных соединений
ФГБУН Института

металлоорганической химии

им. Г. А. Разуваева

Российской академии наук

« 10 » 09 2020 г.

С.Ю. Кетков

С.Ю. Кетков

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Полынского Михаила Вячеславовича

«Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 — «Физическая химия» и 02.00.03 — «Органическая химия»

Реакции кросс-сочетания с образованием новых связей углерод-углерод, катализируемые соединениями палладия, имеют широчайший спектр применений в органическом синтезе. С их помощью в промышленных масштабах получают уникальные медицинские препараты, средства защиты растений, материалы для электроники. За научные достижения в этой области в 2010 г. Ричард Хек (Richard Heck), Эй-ичи Негиши (Ei-ichi Negishi) и Акира Сузуки (Akira Suzuki) были удостоены Нобелевской премии по химии. В последние годы в мире чрезвычайно активно развиваются исследования, направленные на создание и дизайн новых эффективных палладиевых каталитических систем, работающих в реакциях кросс-сочетания. Разработка таких катализаторов невозможна без глубокого понимания сложных механизмов взаимодействий между участниками химических превращений. Этим обусловлена особая **актуальность** квантово-химического моделирования строения палладийсодержащих частиц и процессов их эволюции в ходе реакций сочетания с арилгалогенидами, которое стало основной темой диссертационной работы М.В. Полынского.

Диссертация содержит 11 разделов, включающих литературный обзор, обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы. Следует отметить солидный объем полезных для читателя приложений (разделы 9-11), где приведены детали вычислений и расчетные характеристики исследованных систем. Материалы диссертации изложены на 233 страницах, содержат 68 рисунков и 97 таблиц. Библиографический список насчитывает 438 ссылок, свидетельствующих о проведенном автором глубоким и систематическом анализе результатов, опубликованных по теме данной работы.

Раздел 3 (Обсуждение результатов) состоит из трех частей. Подраздел 3.1 посвящен подробному анализу взаимодействий арилгалогенидов с

наночастицами и комплексами палладия в растворе, приводящих к формированию смеси из Pd-содержащих компонентов. Выполнен большой объем квантово-химических расчетов высокого уровня для оценки как термодинамических характеристик реакций, так и активационных барьеров отдельных элементарных стадий. В результате предложена новая многоплановая модель, количественно описывающая образование «коктейля» из частиц Pd разной природы и эволюцию каталитической системы. Автором впервые подробно изучены процессы, которые не входят в основной каталитический цикл, но могут критически влиять на процесс в целом, приводя к дезактивации Pd-содержащих частиц.

В подразделе 3.2 на примере реакции Негиши рассмотрено образование биметаллических комплексов с галогенидами цинка и влияние соответствующих внециклических процессов на активность каталитической системы. Автором грамотно выбраны модифицированные функционалы и базисные наборы для квантово-химических расчетов, а также поправки, учитывающие влияние растворителя на изменение свободной энергии Гиббса. В результате проведенного теоретического исследования предложены оригинальный механизм самоингибирования реакции за счет формирования «состояний покоя» катализатора и модель, объясняющая промотирующий эффект добавок галогенидов лития.

В последней части раздела изучены взаимодействия модельной молекулы Pd₂ с поверхностью углеродной подложки регулярного строения и с различными типами поверхностных дефектов, а также адсорбция арилгалогенидов на графене. Для исследования связывания Pd(0) впервые использована ступенчатая модель углеродной поверхности. Рассчитаны энергетические характеристики системы, моделирующей широко используемые палладий-углеродные катализаторы. Выявлены типы дефектов углеродной поверхности, наиболее эффективно присоединяющих частицы Pd₂. Обнаружено, что для расчета энтальпий адсорбции молекул на поверхности графена достаточно высокую точность обеспечивает полуэмпирический метод PM6-DH2 с дисперсионной поправкой. Вычисленные отрицательные значения ΔG адсорбции AgX позволили выдвинуть гипотезу о катализе монометаллическими комплексами Pd на поверхности углерода.

В разделах 4 и 5 приведены заключение и вполне обоснованные выводы, которые базируются на квалифицированном обобщении

полученных расчетных данных. Анализ диссертации в целом показывает, что автором на высоком научном уровне выполнено обширное теоретическое исследование сложных механизмов каталитических реакций сочетания с ArX, играющих исключительно важную роль в современной органической химии.

Новизна результатов работы не вызывает сомнений. Автором впервые представлена и детально изучена модель, включающая образование каталитического «коктейля» из разнообразных палладийсодержащих частиц, которые формируются в реакциях с арилгалогенидами. На основе расчетов предложены и обоснованы новые механизмы ингибирования реакции Негиши за счет образования галогенидов цинка и промотирующего действия добавок галогенидов лития. Рассмотрены новые аспекты адсорбции палладийсодержащих частиц и арилгалогенидов на углеродной поверхности и ее влияния на протекание каталитических процессов.

Следует отметить продуманный выбор и разнообразие методов квантово-химических расчетов, использованных в работе. Большинство из них выполнено в рамках хорошо зарекомендовавшей себя теории функционала плотности (DFT). Грамотное применение современных функционалов и базисных наборов позволило получить точность, необходимую для анализа тонких энергетических эффектов, которые иногда определяют направление протекания реакций. **Достоверность** результатов исследования обеспечивается достаточно высоким уровнем проведенных расчетов с использованием надежных компьютерных программ и подтверждается сопоставлением с работами других коллективов, а также имеющимися экспериментальными данными.

Предложенные в диссертации модели существенно расширяют представления о механизмах реакций кросс-сочетания и функционализации арилгалогенидов. Автором развита методология использования расчетных методов для изучения адсорбции органических молекул на углеродных поверхностях. Все это позволяет говорить о высокой **научной значимости** результатов проведенных исследований, которая подтверждается публикациями в самых авторитетных международных журналах. Разработанные автором модели дают возможность оптимизировать состав палладийсодержащих каталитических систем, используемых в экспериментах по органическому синтезу. Этим обусловлено **практическое значение** результатов диссертационной работы.

Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают результаты исследования. Диссертация грамотно написана и качественно оформлена. Принципиальных замечаний по работе нет. Из недочетов можно отметить следующие.

1) При описании основных задач исследования в автореферате в качестве первого и второго пункта стоят исследование взаимодействий поверхности углерода с арилгалогенидами и Pd(0) (с. 4 автореферата), что не согласуется с логикой дальнейшего изложения результатов работы и выводов. Было бы более разумно в постановке задач придерживаться последовательности построения основного материала, как это и сделано в тексте самой диссертации (с. 6).

2) Некорректно называть величину ΔG_{leach} (с. 53) «равновесной свободной энергией Гиббса», поскольку это стандартная свободная энергия Гиббса, характеризующая полное превращение исходной системы в конечную. Более того, в предложенной модели энергия вымывания ΔG_{leach} отождествляется с энергией отрыва ΔG_{det} , хотя они должны отличаться на величину энергии стабилизации ΔG_{stab} в соответствии с уравнением (1) (с. 47).

3) Трудно согласиться с утверждением «Свободная энергия вымывания ΔG_{leach} (в ккал/моль) зависит от массовой доли Pd в растворе...» (с. 54). Наоборот, концентрация Pd в растворе определяется ΔG_{leach} . Поэтому было бы логичнее поменять местами оси координат на Рис. 20 в диссертации.

4) Энтропийные члены в выражении для ΔG_{QRRHO} (с. 170) описаны некорректно. Они не могут входить в уравнение с тем же знаком, что и энергии. Кроме этого, при них должен быть температурный множитель. Нет сомнений, что свободные энергии Гиббса в работе рассчитаны без ошибок, а данная формула – просто результат невнимательности автора при подготовке текста.

5) В работе встречаются неудачные выражения и неточности терминологии. Так, автор часто использует сочетания типа «экзотермическая/эндотермическая энергия», хотя данные термодинамические термины относятся к процессам, а соответствующие энергии просто отрицательны и

положительны. Выражение «Связывание этих металлов с графеном различается по своей природе, но во всех случаях это связывание чисто корреляционной природы» (с.23 диссертации) несет сомнительную смысловую нагрузку. Непонятно, о каких «энергиях связи» идет речь в Табл. 2 (с. 56) – энергиях отдельных связей или суммарных энергиях связывания $kNMe_3$ и $kPMe_3$ с Pd_n . Не совсем корректно говорить о «низковалентных частицах $[Pd(PR_3)_2]$ » (с.81 диссертации, с. 15 автореферата), «двухвалентных каталитических частицах $Pd(0)$ » (с. 14 автореферата) или «строении $Pd(0)$ - $Zn(II)$ -связи» (с. 20 автореферата, с. 117 диссертации). Определение Бейдеровского заряда как «умноженной на заряд электрона разности заряда ядра атома и суммарной электронной плотности на атоме» (с. 83) вызывает вопросы, поскольку единицы измерения заряда и электронной плотности различны, а при умножении на заряд электрона получится $[q^2]$ вместо $[q]$. Можно встретить пропуски реагентов на схемах (Рис. 7 автореферата, рис. 30 диссертации) и неверный заряд частиц (рис.25 диссертации, рис. 4 автореферата). В тексте есть опечатки и перестановки слов, связанные компьютерным набором (например, с.23, с.49 диссертации).

Приведенные замечания несущественны. Они не затрагивают ни сути диссертации, ни положений, выносимых на защиту. Диссертационное исследование представляет собой законченную научно-квалификационную работу, а полученные результаты соответствуют паспортам специальностей 02.00.04 – «Физическая химия» (области исследований: расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции) и 02.00.03 – «Органическая химия» (области исследований: развитие рациональных путей синтеза сложных молекул; выявление закономерностей типа «структура – свойство»). Достоверность, новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых научными коллективами НИОХ СО РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, МГУ, СПбГУ. Основные результаты работы опубликованы в ведущих международных журналах, включая высокорейтинговые *ACS Catalysis*, *Chemical Science*, *Catalysis Science & Technology*. Они представлены в книге «*Understanding Organometallic*

Reaction Mechanisms and Catalysis» издательства Wiley-VCH, а также в 7 тезисах докладов на международных и российских научных конференциях. Автореферат вполне отражает содержание диссертации. Таким образом, диссертационная работа Полинского М. В. «Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами» полностью отвечает требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о присуждении ученых степеней» (пп.9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013. Михаил Вячеславович Полинский, безусловно, заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04-«Физическая химия» и 02.00.03 — «Органическая химия».

Официальный оппонент
д.х.н., в.н.с., зав. Лабораторией
строения металлоорганических
и координационных соединений
ФГБУН Института
металлоорганической химии
им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

«23» 09 2020 г.
Кетков С.Ю. Кетков

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН
к. х. н.



К.Г. Шальнова

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Тел.: +7 (831) 462-7709 (общий)
Электронный адрес: sketkov@iomc.ras.ru