

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического  
синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук  
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20

Эл. почта: [tips@ips.ac.ru](mailto:tips@ips.ac.ru); <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;

ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

02.09.2020 № 12103-65/2171-102

На № \_\_\_\_\_

Председателю Диссертационного  
совета Д 002.222.02

чл.-корр. РАН А.Л. Лapidусу

Глубокоуважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Польшинского Михаила Вячеславовича на тему «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» и направляет сведения об организации

Приложение на 3 стр. в 1 экз.

ученый секретарь ИНХС РАН,

к.х.н., доц.



*Ю.В. Костина*

Костина Ю.В.

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе  
**Полынского Михаила Вячеславовича «Квантово-химическое исследование палладиевых каталитических систем и эволюции катализаторов в реакциях сочетания с арилгалогенидами».**

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации	ИНХС РАН
Адрес, телефон, официальный сайт	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 Телефон: +7 (495) 954-42-75 Сайт: <a href="http://www.ips.ac.ru/">http://www.ips.ac.ru/</a>
Структурное подразделение, готовящее отзыв	Лаборатория 22
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dzhevakov P.B., Topchiy M.A., Zharkova D.A., Morozov O.S., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Miyaura Borylation and One-Pot Two-Step Homocoupling of Aryl Chlorides and Bromides under Solvent-Free Conditions // <i>Adv. Synth. Catal.</i> 2016. Vol. 358, № 6. P. 977–983.</li> <li>2. Topchiy M.A., Dzhevakov P.B., Rubina M.S., Morozov O.S., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Solvent-Free Buchwald-Hartwig (Hetero)arylation of Anilines, Diarylamines, and Dialkylamines Mediated by Expanded-Ring N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes // <i>European J. Org. Chem.</i> 2016. Vol. 2016, № 10. P. 1908–1914.</li> <li>3. Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Subbotina E.S., Zolotukhina A. V., Maximov A.L., Filippova T.Y. Hybrid catalysts based on platinum and palladium nanoparticles for the hydrogenation of terpenes under slurry conditions // <i>Pet. Chem.</i> 2016. Vol. 56, № 12. P. 1114–1122.</li> <li>4. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zakharyan E.M., Zolotukhina A. V., Ivanov A.O. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // <i>Mol. Catal.</i> 2017. Vol. 440. P. 107–119.</li> <li>5. Griбанov P.S., Chesnokov G.A., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Nechaev M.S. A general method of Suzuki-Miyaura cross-coupling of 4- and 5-halo-1,2,3-triazoles in water // <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2017. Vol. 15, № 45. P. 9575–9578.</li> <li>6. Chesnokov G.A., Griбанov P.S., Topchiy M.A., Minaeva L.I., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Bermesheva E. V.,</li> </ol>

- Bermeshev M. V. Solvent-free Buchwald–Hartwig amination with low palladium loadings // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 618–620.
7. Ivchenko P. V., Shlyakhtin A. V., Nifant'ev I.E. Ring-opening polymerization of glycolide and rac-lactide, catalyzed by aryloxy magnesium complexes: DFT study of reaction profile and stereocontrol mechanism // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 3. P. 278–280.
8. Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Chudakova M. V., Gubanov M.A., Zharova P.A., Bukina Z.M., Kolesnichenko N. V., Gekhman A.E., Khadzhiev S.N. Direct conversion of ethanol and fusel oils to alkane–aromatic hydrocarbons in the presence of a pilot Pd–Zn/TsVM catalyst // *Pet. Chem.* 2018. Vol. 58, № 1. P. 32–42.
9. Griбанov P.S., Golenko Y.D., Topchiy M.A., Minaeva L.I., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Stannylation of Aryl Halides, Stille Cross-Coupling, and One-Pot, Two-Step Stannylation/Stille Cross-Coupling Reactions under Solvent-Free Conditions // *European J. Org. Chem.* 2018. Vol. 2018, № 1. P. 120–125.
10. Karakanov E.A., Zolotukhina A. V., Ivanov A.O., Maximov A.L. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles, Immobilized in Silica Pores, as Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Compounds // *ChemistryOpen*. 2019. Vol. 8, № 3. P. 358–381.
11. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A. V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // *Mol. Catal.* 2019. Vol. 469. P. 98–110.
12. Ageshina A.A., Sterligov G.K., Rzhhevskiy S.A., Topchiy M.A., Chesnokov G.A., Griбанov P.S., Melnikova E.K., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Bermeshev M. V. Mixed er-NHC/phosphine Pd(ii) complexes and their catalytic activity in the Buchwald-Hartwig reaction under solvent-free conditions // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 10. P. 3447–3452.
13. Griбанov P.S., Chesnokov G.A., Dzhevakov P.B., Kirilenko N.Y., Rzhhevskiy S.A., Ageshina A.A., Topchiy M.A., Bermeshev M. V., Asachenko A.F., Nechaev M.S. Solvent-free Suzuki and Stille cross-coupling reactions of 4- and 5-halo-1,2,3-triazoles // *Mendeleev Commun.* 2019. Vol. 29, № 2. P. 147–149.
14. Kuzmin A.E., Kulikova M. V., Maximov A.L. Mechanism of Fischer–Tropsch Synthesis over Nanosized Catalyst Particles: Approaches and Problems of Ab Initio Calculations // *Pet. Chem.* 2019. Vol. 59, № 5. P. 485–497.

15. Bermesheva E. V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y. V., Griбанov P.S., Bermeshev M. V. Polymerization of 5-Alkylidene-2-norbornenes with Highly Active Pd–N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts: Catalyst Structure–Activity Relationships // ACS Catal. 2020. Vol. 10, № 3. P. 1663–1678.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНХС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. А. Л. Максимов



« 9 » сентября 2020 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
на диссертацию 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 М.В. посвящена квантово-химическому моделированию неклассических процессов в палладиевых каталитических системах для реакций сочетания с арилгалогенидами. Стоит отметить систематичность работы: рассмотрен широкий спектр различных элементарных реакций. Построен ряд моделей каталитических систем, объясняющих и предсказывающих активацию и дезактивацию палладиевых каталитических систем. Теоретически рассмотрено образование «коктейля катализаторов», образование и рост наночастиц Pd в ходе реакции и вымывание («личинг») палладия с поверхности наночастиц.

**Актуальность** диссертационной работы не вызывает сомнений. Палладиевые катализаторы широко применяются как в фундаментальной химии, так и в прикладном органическом синтезе. Ключевой темой работы стали неклассические процессы: динамические превращения катализатора, явление эволюции катализатора. Направленное изменение структуры катализатора в ходе реакции, приводящее к стабильно высокой активности, представляется чрезвычайно важной задачей в настоящий момент. Исследование таких динамических изменений экспериментальными методами затруднительно ввиду дороговизны и сложности обнаружения каталитических интермедиатов высокой лабильности. Предложенные в работе модели расширяют понимание природы активности и стабильности катализаторов и могут стимулировать направленную разработку новых каталитических систем.

**Научная новизна работы.** Впервые теоретически рассмотрено образование смеси различных комплексов и наночастиц Pd в одной модельной системе, учтено влияние на состав «коктейля» компонентов системы: лигандов, арилгалогенидов, основания, галогенид-анионов. Для реакции кросс-сочетания Негиши предложен новый механизм самоингибирования, дано сопутствующее объяснение промотирующей роли добавок LiX. Предложены и использованы новые модели дефектов на поверхности углерода. Показана точность некоторых полуэмпирических методов при моделировании адсорбции молекул газов и ароматических углеводородов на графене.

#### **Общая характеристика работы**

Диссертация содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов, заключения, выводов и списка литературы, содержащего 438 библиографических записей. Описание методов и параметров квантово-химических расчетов вынесено в приложения. Объем работы составляет 233 машинописных страницы, 68 рисунков и 97 таблиц. Во Введении обоснована

актуальность рассматриваемой темы, сформулированы цель и задачи исследования. Описаны основные результаты, их научная новизна и практическая значимость. Приведены положения, выносимые на защиту.

Проведен обширный литературный обзор. Автор описал не только известные теоретические работы по моделированию динамических превращений палладиевых катализаторов, число которых невелико, но и очень подробно описал широкий пласт экспериментальных данных в этой области. Рассмотрено как образование наночастиц в ходе реакций кросс-сочетания, так и вымывание растворимых форм палладия с их поверхности. Описаны классические механизмы реакций сочетания с арилгалогенидами: реакций Хека, кросс-сочетания, C-H-арилирования и аминирования. В заключении литературного обзора убедительно показывается актуальность работы, а из текста становится ясна научная новизна.

В разделе 3 обсуждаются результаты проведенного квантово-химического моделирования. Раздел разбит на подразделы и пункты в соответствии с используемыми модельными системами. Подробно обоснованы положения, вынесенные на защиту. Как самые важные из них можно отметить следующие:

1. Сформулирована модель образования «коктейля» различных форм Pd в растворе в ходе сочетаний с арилгалогенидами. Показана относительная стабильность четырех форм Pd: активных Pd-наночастиц с высокой поверхностной концентрацией дефектов на атомарном уровне, олигомеров  $L[ArPdX]_nL$ , дезактивированных наночастиц Pd(0) и Pd(0) черни, а также дезактивированного Pd(II) в виде галогенидов палладия. Модель описывает факторы, стабилизирующие каталитическую систему по отношению к образованию дезактивированных Pd(0) и Pd(II).

2. На основе проведенных квантово-химических расчетов предложена модель самозамедления реакции кросс-сочетания Негиши с фенилгалогенидами в результате образования биметаллических комплексов

из каталитических интермедиатов и побочного продукта реакции  $ZnX_2$ . Объяснено промотирующее действие добавок LiX.

3. Представлен ряд средств дефектов на углеродной поверхности по отношению в Pd(0), полученный в результате квантово-химического моделирования.

4. Выдвинута гипотеза о катализе монометаллическими комплексами Pd в системе с гетерогенным катализатором Pd/C.

Выносимые на защиту положения обоснованы, прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях. Результаты исследовательской работы опубликованы в международных рецензируемых журналах первого квартиля базы данных «Web of Science», рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ. Диссертация представляет собой законченное научное исследование.

В работе рассмотрено множество альтернативных механистических путей, проведено сравнение их энергетических, термодинамических параметров. Выводы представленной теоретической работы не вызывают сомнений. Качественные выводы находятся в согласии с экспериментальными данными. Количественные результаты сравниваются с экспериментальными величинами в тех случаях, когда литературные данные есть.

Полученные Полинским М.В. результаты могут быть использованы специалистами в области гетерогенного катализа и физики поверхности, работающими в ФИЦ ХФ РАН, ИНХС РАН, МГУ им. МВ. Ломоносова, ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

При положительной оценке работы Полинского М.В. следует отметить ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе 3.1. рассматривается эволюция палладий-содержащих частиц металл / наночастица / молекулярный комплекс, различные валентные состояния палладия в присутствии арилгалогенидов. Известно,



что часто в реакциях кросс-сочетания, таких как реакции Сузуки-Мияуры и Бухвальда-Хартвига, используются сильные основания, такие как гидроксиды, алкоголяты, карбонаты щелочных металлов. Однако в представленной модели такие основания не были рассмотрены.

2. В преамбуле раздела 3.1. автор справедливо отмечает, что «Систематическое рассмотрение различных форм Pd в составе «коктейльных» каталитических систем, а также путей их стабилизации, активации и дезактивации имеет решающее значение для стратегии направленного дизайна катализаторов». Однако, в резюме этой главы, разделе 3.1.8, не предложены рекомендации для направленного дизайна катализаторов на основе результатов расчетов, хотя это было бы интересно читателю.

3. Диссертационная работа хорошо оформлена, однако можно отметить использование жаргонизмов, затянутых, сложносочиненных, несогласованных предложений. Встречаются термины, не применяемые в русскоязычной литературе, а являющиеся механистическим переводом с английского языка, такие как «уровень теории» в отношении методов расчетов, «адатом» и т.д.

Замечания не снижают ценности работы, не противоречат выдвинутым выводам и положениям, выносимым на защиту, не затрагивают сути исследования.

Полученные результаты полностью отражены в 4 публикациях в международных рецензируемых изданиях. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации включает все разделы диссертации и полностью передает ее основное содержание.

Ввиду вышесказанного можно утверждать, что диссертационная работа М.В. Полинского имеет существенное научное и теоретическое значение, а выводы из сформулированных моделей каталитических систем

практически значимы. Представленное исследование расширяет понимание механизмов активности и дезактивации палладиевых каталитических систем на атомарном и молекулярном уровнях, динамических превращений в них. Рассмотрен широкий спектр химических взаимодействий между компонентами реакционной смеси вне общепринятых каталитических циклов, что расширяет методологию квантово-химического моделирования и увеличивает реализм модельных систем.

Работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, 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».

Отзыв ведущей организации на диссертацию Полинского М.В. составлен заведующим лаборатории №22 д.х.н Асаченко А.Ф.

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29.

Телефон: +74956475927 (доб.315).

Электронный адрес: aasachenko@ips.ac.ru.

Заведующий лабораторией

“Органического катализа” №22, д.х.н.



Асаченко А.Ф.

Диссертационная работа Полинского М.В. обсуждена и одобрена, а отзыв на работу утвержден на заседании коллоквиума Лаборатории

“Органического катализа” №22 ИНХС РАН от «16» сентября 2020 года,  
протокол № 3.

Секретарь коллоквиума,  
к.х.н.

Топчий М.А.

Подпись Асаченко А.Ф. и Топчия М.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН,  
доцент, к.х.н.



Ю.В. Костина