

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

Я, Корлюков Александр Александрович, проф. РАН, 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.

Проф. РАН, д.х.н.,
в.н.с. Лаборатории
рентгеноструктурных исследований
ФГБУН Института
элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

«15» сентября 2020 г.

А.А. Корлюков

Подпись А.А. Корлюкова заверяю:



Ученый секретарь ИИЭОС РАН
Гуляков Е.Н.


Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Корлюков Александр Александрович.

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

3. Список публикаций оппонента:

1. Andryushechkin B. V., Zhidomirov G.M., Eltsov K.N., Hladchanka Y.V., Korlyukov A.A. Local structure of the Ag(100) surface reacting with molecular iodine: Experimental and theoretical study // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2009. Vol. 80, № 12. P. 125409.
2. Lyubimov S.E., Vasil'ev A.A., Korlyukov A.A., Ilyin M.M., Pisarev S.A., Matveev V. V., Chalykh A.E., Zlotin S.G., Davankov V.A. Palladium-containing hypercrosslinked polystyrene as an easy to prepare catalyst for Suzuki reaction in water and organic solvents // *React. Funct. Polym.* 2009. Vol. 69, № 10. P. 755–758.
3. Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I. Cyclotetrasiloxanetetrals with methyl groups at silicon: Isomers *all-cis-* And *cis-trans-cis-*[MeSi(O)OH]₄ // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 2. P. 572–577.
4. Ioni Y.V., Lyubimov S.E., Korlyukov A.A., Antipin M.Y., Davankov V.A., Gubin S.P. Activity of palladium nanoparticles on graphene oxide in the Suzuki-Miyaura reaction // *Russ. Chem. Bull.* 2012. Vol. 61, № 9. P. 1825–1827.
5. Vologzhanina A. V., Korlyukov A.A., Avdeeva V. V., Polyakova I.N., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Theoretical QTAIM, ELI-D, and hirshfeld surface analysis of the Cu-(H)B interaction in [Cu₂(bipy)₂B₁₀H₁₀] // *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117, № 49. P. 13138.
6. Nelyubina Y. V., Korlyukov A.A., Fedyanin I. V., Lyssenko K.A. Extremely long Cu···O contact as a possible pathway for magnetic interactions in Na₂Cu(CO₃)₂ // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 24. P. 14355–14363.
7. Bilyachenko A.N., Dronova M.S., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Shul'pina L.S., Arkhipov D.E., Shubina E.S., Levitsky M.M., Kirilin A.D., Shul'pin G.B. Binuclear Cage-Like Copper(II) Silsesquioxane (“Cooling Tower”) - Its High Catalytic Activity in

- the Oxidation of Benzene and Alcohols // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013, № 30. P. 5240–5246.
8. Korlyukov A.A., Lyssenko K.A., Baukov Y.I., Bylikin S.Y. Chemical bonding in 1-(chlorodimethylstannylmethyl)-2-piperidone and its Si and Ge analogues. General trends and $O \rightarrow M$ ($M = Si, Ge, Sn$) coordination bond energy // J. Mol. Struct. 2013. Vol. 1051. P. 49–55.
9. Smol'yakov A.F., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Balagurova E. V., Chizhevsky I.T., Vologzhanina A. V. Studies of Multicenter and Intermolecular Dihydrogen B-H \cdots H-C Bonding in [4,8,8'-*exo*-{PPh₃Cu}-4,8,8'-(μ -H)₃-*com*-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₉)(1',2'-C₂B₉H₁₀)] // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 2015, № 36. P. 5847–5855.
10. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A., Vologzhanina A. V., Avdeeva V. V., Malinina E.A., Ulitin E.O., Kuznetsov N.T. Secondary interactions in decachloro-*closo*-decaborates R₂[B₁₀Cl₁₀] (R = Et₃NH⁺, Ph₄P⁺, and [Ag(NH₃)₂]⁺): ³⁵Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies // Inorganica Chim. Acta. 2016. Vol. 447. P. 22–31.
11. Bilyachenko A.N., Yalymov A.I., Korlyukov A.A., Long J., Larionova J., Guari Y., Vologzhanina A. V., Es'kova M.A., Shubina E.S., Levitsky M.M. Unusual penta- and hexanuclear Ni(II)-based silsesquioxane polynuclear complexes // Dalton Trans. 2016. Vol. 45, № 17. P. 7320–7327.
12. Bilyachenko A., Yalymov A., Shul'pina L., Mandelli D., Korlyukov A., Vologzhanina A., Es'kova M., Shubina E., Levitsky M., Shul'pin G. Novel Cage-Like Hexanuclear Nickel(II) Silsesquioxane. Synthesis, Structure, and Catalytic Activity in Oxidations with Peroxides // Molecules. 2016. Vol. 21, № 5. P. 665.
13. Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Lenenko N.D., Golub' A.S., Eremenko I.L. Atomic structure and bonding interaction in a layered molybdenum disulfide compound with trimethylphenylammonium cations // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62, № 6. P. 729–735.
14. Yalymov A., Bilyachenko A., Levitsky M., Korlyukov A., Khrustalev V., Shul'pina L., Dorovatovskii P., Es'kova M., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Martinez J., Shubina E., Kozlov Y., Shul'pin G. High Catalytic Activity of Heterometallic (Fe₆Na₇ and Fe₆Na₆) Cage Silsesquioxanes in Oxidations with Peroxides // Catalysts. 2017. Vol. 7, № 12. P. 101.

15. Bilyachenko A.N., Kulakova A.N., Levitsky M.M., Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A. V., Titov A.A., Dorovatovskii P. V., Shul'pina L.S., Lamaty F., Bantreil X., Villemejeanne B., Ruiz C., Martinez J., Shubina E.S., Shul'pin G.B. Ionic Complexes of Tetra- and Nonanuclear Cage Copper(II) Phenylsilsesquioxanes: Synthesis and High Activity in Oxidative Catalysis // ChemCatChem. 2017. Vol. 9, № 23. P. 4437–4447.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

5. Занимаемая должность: ведущий научный сотрудник.

Почтовый адрес: 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Телефон: +7(499) 135-9214

Электронный адрес: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Проф. РАН, д.х.н., в.н.с. Лаборатории
Рентгеноструктурных исследований
ФГБУН Института элементоорганических
Соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук

«15» сентября 2020 г.

А.А. Корлюков

Подпись А.А. Корлюкова заверяю:



Ученый секретарь ИИЭОС РАН
Кулакова Е.Н.

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»

Современный катализ быстро становится все более компьютеризированной и информатизированной областью химической науки. Действительно, ее развитие во многом определяется встречающимися усилиями различных научных групп по осмыслению результатов каталитических экспериментов и атомистическому моделированию каталитических процессов. Для этого широко применяются как ставшие уже традиционными квантовохимические методы и молекулярная динамика, так и технологии искусственного интеллекта. По аналогии с понятием «total synthesis», являющимся одной из ключевых концепций современной синтетической органической химии, можно ставить вопрос о возможности моделирования всех возможных процессов, протекающих в ходе каталитического цикла (своего рода «тотальном катализе»). С этой точки зрения диссертация Полынского М.В. является весьма примечательной. В работе с помощью методов квантовой химии всесторонне изучены каталитические процессы, протекающие в ходе реакции Негиши и других реакций кросс-сочетания с использованием палладиевого катализатора. Исследования, которые выполнил диссертант, опираются как на широкое многообразие литературных источников, так и на опыт, накопленный в лаборатории, где он работает. *Актуальность* диссертационного исследования обосновывается в полной мере тем, что моделирование позволяет снизить затраты на оптимизацию существующих каталитических процессов и помогает разработать новые. *Научную новизну* диссертации прежде всего составляет ряд закономерностей, сформулированных на основе квантовохимических расчетов палладий- и цинксодержащих интермедиатов, касающихся роли углеродного носителя, процессов ассоциации/диссоциации палладийсодержащих активных комплексов, роли добавок литийсодержащих соединений, роли галогенов и донорной способности лигандов различной природы. В диссертационном исследовании были приведены способы оценки

свободной энергии вымывания палладия с поверхности в раствор, устойчивости каталитических интермедиатов и проведено сравнение результатов квантовохимических методов. Все это составляет *теоретическую и практическую* значимость работы (эти две характеристики сложно отделить друг от друга для теоретического исследования).

Структура диссертации М.В. Полинского стандартна: работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, заключения и выводов. Все это дополняется списком литературы и приложением. Общий объем диссертации – 233 страницы. Следует отметить, что структура наиболее значимой главы 3 (обсуждения результатов) достаточно сложная, так как для обозначения разделов и подразделов применяется трехуровневая рубрикация. Возможно, для читающего было бы более удобно разбить главу 3 на несколько глав. Для более детального анализа диссертации считаю необходимым дать характеристику всем ее разделам.

Во **введении** обоснована актуальность и научная новизна исследования, достоверность результатов, сформулирована цель, основные («ключевые») задачи для решения, практическая и теоретическая значимость, положения, выносимые на защиту, приведены сведения о методологии и используемых квантовохимических методах. По мнению оппонента, обосновывать значимость задач там же, где они сформулированы, является избыточным (далее все они обоснованы в литературном обзоре). Возможно, от краткого обоснования задач исследования можно было бы отказаться. С другой стороны, во введении, возможно, стоило бы строго определить понятие о «коктейле» каталитических центров (по-видимому, под этим понимается общее многообразие структур, которые участвуют в каталитических процессах). В остальном данный раздел не вызывает вопросов.

В **главе 2** (“литературный обзор”) выполнен критический анализ литературных источников, описывающих детали механизма реакций кросс-сочетания и некоторых других механистически родственных реакций. В данной главе убедительно обоснован выбор именно палладиевого катализатора для последующих квантовохимических исследований, а не, например, никеля, который также является весьма популярным для данной реакции. Диссертант указывает на недостатки существующих моделей для описания каталитических процессов, происходящих в ходе реакции Негиши и сходных по механизму реакций. Большое внимание уделено рассмотрению роли углеродной подложки и взаимодействия палладия с ней. Адсорбция на дефектной поверхности углерода до сих пор является сложной для теоретического описания и универсальных приближений не существует. Результаты, полученные в кластерном приближении, могут страдать от краевых эффектов, вследствие

отказа от периодических граничных условий, но весьма неплохо описывать энергию отдельных слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий подложка-адсорбат. Использование последних почти всегда означает ухудшение качества теоретического описания и использования эмпирических схем для компенсации этого. Диссертантом отмечено, что теория функционала плотности и периодические граничные условия являются наиболее практичным выбором для описания адсорбции, однако сами обменно-корреляционные функционалы часто далеки от совершенства. Выбор функционала для квантовохимических расчетов, по сути, был обоснован в данной главе, опираясь на литературные источники. Для этого используется понятие о «точности» обменно-корреляционных функционалов. К сожалению, понятие о точности в диссертации не определено и остается только догадываться, что имеется в виду. В оригинальных работах сравниваются такие параметры как воспроизведение параметров решетки и энергий решетки для разных кристаллов, что не равнозначно корректному описанию процессов адсорбции. При выборе приближения, возможно, стоило бы уделить внимание и зависимости результатов от используемого базисного набора. В итоге, в главе 2 поставлен важный вопрос о том, как все-таки следует описывать каталитические процессы в ходе реакций кросс-сочетания: как гетерогенные или как гомогенные или же как их совокупность? Собственно, большая часть исследований, описанных в диссертации, так или иначе отвечает на этот вопрос.

В главе 3 (“обсуждение результатов”) приведено детальное описание данных, полученных в ходе квантовохимических расчетов, и их критический анализ. В подразделе 3.1.3 описано моделирование отделения атомов палладия от наночастиц палладия, роль которых играют кластеры различного размера. Важным результатом стало получение корреляционной формулы, позволяющей рассчитать изменение свободной энергии системы при отрыве наночастиц различного размера от наночастиц палладия. При этом продемонстрирован факт того, что энергия отрыва атома палладия зависит от индекса грани, на которой он был расположен. В разделе 3.1.4 рассмотрено связывание димеров и тетрамеров, перешедших в раствор с лигандами. В качестве лигандов использованы PMe_3 и NMe_3 , выбор которых в данном разделе обоснован. Фактически все комплексы, рассмотренные в данном разделе, являются координационно-ненасыщенными, в растворе можно ожидать, что атом палладия построит свою координационную сферу за счет донорных растворителей. Однако этот случай не был рассмотрен, хотя насыщение координационной сферы палладия молекулами растворителя может оказать влияние на обратный захват. Впрочем, на вопрос, насколько такие взаимодействия значимы, косвенно отвечено в разделе, где указано, что связь

палладия с ТГФ очень слаба. Напротив, роль арилгалогенидов, как продемонстрировано в данном разделе, является очень важной и позволяет регулировать скорость вымывания с поверхности наночастиц палладия.

В подразделе 3.1.5 диссертант обращается к превращениям, в которые могут вступать моноядерные комплексы, включая окислительное присоединение и гомосочетание. Для всех этих превращений рассчитаны энергии активации. Очень наглядно продемонстрирован факт того, что образование комплексов Pd(IV) почти всегда является экзотермическим процессом, но сами комплексы неустойчивы и легко подвергаются восстановительному элиминированию, причем склонность к этому в значительной мере определяется природой лиганда. По результатам квантовохимических исследований рассмотрены пути как избежать побочного процесса гомосочетания. Одним из путей является обеспечение быстрого связывания с галогенид-анионом или лигандом, что приведет к образованию полиядерных комплексов палладия, характеристики и роль которых рассмотрены в подразделе 3.1.7. Энергии связывания с фенильной группой и галогеном, полученные для димерных и тетрамерных комплексов, свидетельствуют о стабилизации этих интермедиатов и снижении вероятности обратного захвата. Важным результатом является установление факта, что одной только олигомеризации палладийсодержащих комплексов при участии галогенид-анионов зачастую недостаточно для предотвращения обратного захвата атомов палладия его наночастицами с одной стороны, и предотвращения потери каталитической активности полиядерного комплекса с другой. Важным условием обеспечения предотвращения обратного захвата и сохранения каталитической активности является добавление лиганда, являющегося основанием Льюиса.

В разделе 3.2 рассмотрены особенности взаимодействия комплексов палладия с цинкорганическими соединениями и добавками солей лития. Основное внимание в данном разделе уделено побочным процессам, снижающим эффективность катализа палладиевыми комплексами в растворе. Наиболее примечателен в этом смысле раздел 3.2.3, в котором проанализирована природа взаимодействия Pd-Zn, которая была определена как донорно-акцепторная. Такое описание данной связи является дискуссионным вопросом, однако как хорошо видно из табл. 9, хотя данная связь хоть и заметно слабее ковалентных связей в органических соединениях, тем не менее она обладает значительной прочностью. В последующих подразделах раздела 3.2 обсуждение строится на анализе величин свободной энергии различных биметаллических комплексов. Диссертант хорошо видит ограничения применяемой им модели описания процессов в растворе, к счастью, полученные

закономерности согласуются с обнаруженными экспериментальными закономерностями и с химической логикой.

В разделе 3.3 рассмотрено взаимодействие палладия и различных органических молекул с углеродной подложкой. Разумеется, что энергия их взаимодействия в случае палладия достаточно сильно варьируется в зависимости от наличия дефектов. В подразделе 3.3.1 наиболее важным является получение качественной шкалы силы взаимодействия с различными моделями поверхности углерода (дефектными и бездефектными). Присутствие атомов кислорода в области дефектов ожидаемо приводит к выраженной экзотермической адсорбции. Следует отметить также и вывод о слабо экзотермической адсорбции органических молекул арилгалогенидов, что на первый взгляд совсем не очевидно.

Квантово-химические исследования выполненные М.В. Полынским позволили сделать детальное описание почти всех возможных процессов, происходящих в ходе реакции Негиши (а также процессов в некоторых других реакциях сочетания арилгалогенидами) с использованием палладиевого катализатора. С помощью него объяснены фактически все экспериментальные особенности проведения данной реакции (влияние размера и формы палладиевых наночастиц, концентрации цинкорганических соединений, природы лигандов, растворителя и провоцирующих добавок соединений лития). Несмотря на высокий уровень, у диссертации есть и определенные недостатки. Поскольку работа является расчетно-теоретической, то некоторые замечания, которые можно сформулировать, могут касаться отсутствия или недостаточного описания какого-либо физико-химического фактора, влияющего на энергетические параметры каталитических процессов. С другой стороны, следует признать, что *a priori* не всегда известно, какой из факторов имеет решающее значение. Кроме того, высокий уровень теории и сложность модели не всегда способствуют пониманию природы явлений в каталитической реакции, так как результаты может быть сложно интерпретировать. Таким образом, замечания, в итоге сформулированные к данной диссертации, скорее касаются выбора расчетно-теоретического метода исследования и описания моделей в тексте.

По диссертации сделаны следующие замечания:

1. В качестве моделей наночастиц диссертантом выбраны ряд кластеров палладия. Считаю, что в диссертации не хватает информации о геометрических размерах этих наночастиц и об индексах всех их возможных граней (указано лишь, что частицы кубооктаэдрические). Это может быть важно, так как в тексте показано, что грани с большими индексами Миллера более предпочтительны для уноса палладия.

2. Стр. 84. Вывод о донорно-акцепторной природе связи Pd-Zn обоснован прежде всего из соображений «химической логики». Однако оба атома являются металлами и, исходя из литературных данных, вокруг их ядер нет максимумов, соответствующих электронам валентных оболочек (зато есть максимумы электронов внутренних оболочек). Соответственно возникает вопрос, какие же электроны реализуют это донорно-акцепторное связывание? Было бы более наглядным для иллюстрации природы взаимодействия Pd-Zn изобразить сечение одной из функций, связанных с распределением электронов валентных оболочек ($\nabla^2\rho(r)$, ELF и ELI-D) и поместить его рядом с Таблицей 9. Наличие $KT(3,-1)$ и отрицательная величина $h_e(r)$ сами по себе не свидетельствуют о донорно-акцепторной природе химической связи, поскольку Бейдер сформулировал свою собственную классификацию химических связей и попытки привести ее в соответствие с общепринятой следует назвать не очень удачными. Это позволило бы более детально изучить, насколько эта связь отличается от обычных донорно-акцепторных связей (например, в аминокислотах).
3. При проведении расчетов методами квантовой химии в рамках программы Orca диссертант использовал два функционала (один B97-3c условно можно отнести к многопараметрическим или «эмпирическим», другой же наиболее «неэмпирический» TPSS). Одновременно с этими функционалами в зависимости от задачи использовались различные базисные наборы (def2-SVP, def2-SVPD, DZP и т.д.). Такое многообразие базисных наборов создает для читающего вопрос, насколько результаты, полученные с применением различных базисных наборов, сопоставимы. Иными словами, из текста диссертации сложно понять, исследована ли базисная зависимость результатов квантовохимических расчетов (зависимость результата от функционала ТФП в ряде случаев обсуждается).
4. Наличие в тексте большого числа опечаток.

В целом замечания носят локальный характер и не умаляют достоинства работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, 5 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;

и специальности 02.00.03 – Органическая химия в пунктах: 4. Развитие теории химического строения органических соединений; 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство». По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, теоретической и практической значимости полученных результатов диссертационная работа М.В. Полынского отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 28.08.2017), а ее автор Полынский Михаил Вячеславович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия и 02.00.03 – Органическая химия.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник
Лаборатории рентгеноструктурных исследований
Федерального государственного учреждения науки
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
доктор химических наук по специальностям
02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,
профессор РАН
Корлюков Александр Александрович

119991, Москва, ул. Вавилова., 28
Тел.: 8 (499) 135-92-14; e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Корлюков А.А. _____

«21» сентября 2020 г.

Подпись А.А. Корлюкова заверяю.

Ученый секретарь



Гулакова Е.И.