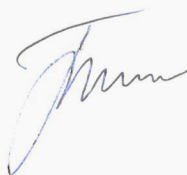


Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Парфёнова Людмила Вячеславовна, д.х.н., доцент, согласна быть официальным оппонентом диссертационной работы Якухнова Сергея Андреевича *«Разработка эффективного способа получения катализаторов Pd/C для реакций кросс-сочетания, гидрирования и дебензилирования»*, 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., доцент, зав. лабораторией
органического синтеза ИНК УФИЦ РАН



Л.В. Парфёнова

Подпись Л.В. Парфеновой заверяю:

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН,

к.х.н.



А.Ю. Спивак

Сведения об официальных оппонентах

1. **ФИО оппонента:** Парфенова Людмила Вячеславовна

2. **Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым ею**

защищена диссертация: д.х.н., 02.00.15 – Кинетика и катализ

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

1. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Alkene and Olefin Functionalization by Organoaluminum Compounds, Catalyzed with Zirconocenes: Mechanisms and Prospects. In "Alkenes", Dr. Reza Davarnejad (Ed.), InTech,- 2018.- P. 43-64. (глава в книге)
2. Kovyazin P.V., Abdullin I.N., Parfenova L.V. Diastereoselective synthesis of functionally substituted alkene dimers and oligomers, catalyzed by chiral zirconocenes// Cat. Comm.- 2019.- V.119.- P. 144-152.
3. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Gabdrakhmanov V.Z., Istomina G.P., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Ligand Exchange Processes in Zirconocene Dichloride- Trimethylaluminum Bimetallic Systems and Their Catalytic Properties in Reaction with Alkenes// Dalton Transactions.- 2018.- V. 47.- P.16918–16937.
4. Tyumkina T.V., Islamov D.N., Parfenova L.V., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mechanism of Cp₂ZrCl₂-Catalyzed Olefin Cycloalumination with AlEt₃: Quantum Chemical Approach// Organometallics.- 2018.- V. 37 (15).- P. 2406-2418.
5. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Islamov D.N., Lyapina A.R., Karchevsky S.G., Ivchenko P.V. Reactions of bimetallic Zr,Al- hydride complexes with methylaluminoxane: NMR and DFT study// J. Organomet. Chem.- 2017.- V.851.- P. 30-39.
6. Parfenova L.V., Zakirova I.V., Kovyazin P.V. Karchevsky S.G., Istomina G.P., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Intramolecular Mobility of η⁵-Ligands in Chiral Zirconocene Complexes and Enantioselectivity of Alkene Functionalization by Organoaluminum Compounds // Dalton Transactions. – 2016.- V. 45.- P.12814–12826.
7. Tyumkina T. V., Islamov D. N., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. Structure and conformations of 2-substituted and 3-substituted alumolanes in polar solvents: a direct NMR observation// Magn. Res. Chem.-2016.-V.54.- №1.- P.62-74.
8. Tyumkina T.V., Islamov D.N. , Parfenova L. V., Whitby R.J., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mechanistic aspects of chemo- and regioselectivity in Cp₂ZrCl₂ – catalyzed alkene cycloalumination by AlEt₃ // J. Organomet. Chem. – 2016.- V. 822.- P. 135–143.
9. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Role of Zr,Al-Hydride Intermediate Structure and Dynamics in Alkene

Hydroalumination by XAlBui_2 ($\text{X} = \text{H, Cl, Bui}$), Catalyzed with $\text{Zr } \eta^5\text{-Complexes}$ // Organometallics.- 2015.- V.34 (14).- P. 3559–3570.

10. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Tyumkina T.V., Makrushina A.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Catalytic Enantioselective Ethylaluminumation of Terminal Alkenes: Substrate Effect and Absolute Configuration Assignment// Tetrahedron Asymmetry. – 2015.- V. 26.- P. 124-135.

4. **Полное наименование организации, являющейся основным местом работы на момент подписания отзыва:** Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

5. **Занимаемая должность:** заведующая лабораторией органического синтеза ИНК УФИЦ РАН

д.х.н., доцент, зав. лабораторией
органического синтеза ИНК УФИЦ РАН

Л.В. Парфёнова

Подпись Л.В. Парфеновой заверяю:

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН,

к.х.н.



А.Ю. Спивак

Отзыв официального оппонента

Парфеновой Людмилы Вячеславовны на диссертационную работу **Якухнова Сергея Андреевича**, выполненную по теме «Разработка эффективного способа получения катализаторов Pd/C для реакций кросс-сочетания, гидрирования и дебензилирования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия

Каталитические системы на основе комплексов и наночастиц переходных металлов широко известны и востребованы в современной химии. Каждая из этих систем по-своему уникальна и позволяет за счет варьирования различных параметров, в том числе электронного и пространственного строения каталитически активных центров, обеспечивать высокую конверсию субстрата, хемо- и стереоселективность протекания реакций. Каталитические системы на основе Pd относятся к числу наиболее известных, поскольку позволяют осуществлять широкий круг реакций, в том числе реакции кросс-сочетания, карбонилирования различных органических соединений, реакции гидрирования, гидродебензилирования и гидродегалогенирования. В результате в течение нескольких десятилетий наблюдается устойчивый рост количества работ по данной тематике.

Диссертационная работа Якухнова С.А. направлена на решение важнейшей проблемы повышения эффективности органического синтеза за счет создания высокоактивных рециклизуемых каталитических систем. В работе впервые реализована стратегия одновременного синтеза и нанесения в относительно мягких условиях наночастиц металла на углеродные носители. Предложенный подход позволяет достаточно просто получать гетерогенизированные формы наноструктурного палладиевого катализатора, которые можно повторно использовать в реакциях различного типа без потери активности и селективности. Автором выполнена большая работа по получению гетерогенных катализаторов и изучению их активности в реакциях кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, гидрирования алкенов,

гидродебензилирования бензиловых эфиров и бензиламинов, а также реакции гидродегалогенирования арилгалогенидов. В результате разработаны палладийсодержащие композиты на основе углеродных саж, обладающие большей активностью по сравнению с коммерчески доступными образцами, что, несомненно, указывает на высокую практическую значимость работы. Значимым достижением работы является универсальность полученных катализаторов, т.е. возможность их использования при проведении широкого круга реакций.

Диссертационная работа изложена на 190 страницах машинописного текста и традиционно включает в себя введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть и выводы. Список цитируемой литературы содержит 259 ссылок.

В работе представлен обширный литературный обзор, в котором систематизированы данные, касающиеся методов получения, структуры и свойств углеродных материалов, способов приготовления нанесенных палладиевых катализаторов, их применения в органическом синтезе. Кроме того, обсуждается проблема активности и устойчивости Pd/C катализаторов, что необходимо учитывать при реализации процессов в промышленном масштабе. Несмотря на обилие информации в литературе, автору удалось избежать простого перечисления имеющихся примеров. В результате, в обзоре проведен серьезный критический анализ, позволивший диссертанту выявить проблемы и сформулировать четкую цель, с которой автор предпринял собственные научные исследования.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций исследования базируется на фундаментальных принципах современной органической химии и катализа, подтверждается сопоставлением результатов с данными, полученными отечественными и зарубежными исследователями, обсуждением на международных и всероссийских конференциях; публикациями основных положений диссертационной работы в ведущих мировых научных изданиях. Несомненным достоинством работы является ее

высокая методическая оснащенность. Автором был использован богатый арсенал современных методов анализа органических и неорганических веществ: газовая хроматография, ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ, электронная микроскопия, термогравиметрия, ИК- и КР- спектроскопия, рентгеновские методы исследования и т.д.

Диссертация и автореферат написаны в профессиональном научном стиле, автореферат полностью отражает содержание диссертации. Работа содержит прекрасные иллюстрации в виде схем, рисунков и фотографических изображений углеродных носителей и катализаторов, что позволяет наилучшим образом понять суть работы.

Тем не менее, работа не лишена недочетов в виде опечаток и неудачных выражений в тексте диссертации (см., например, с. 8, 10, 14, 112, 113). В ходе ознакомления с материалами диссертации также возникли вопросы, требующие пояснений:

1) Поскольку синтез наночастиц Pd происходит в присутствии углеродного носителя, хотелось бы узнать, насколько параметры этого носителя (удельная поверхность, наличие микро-, мезо- и макропор, содержание кислотных групп и т.д.) влияют на распределение частиц по размерам. Удалось ли автору установить взаимосвязь между каталитической активностью создаваемых нанесенных катализаторов и параметрами носителя и/или размерами частиц?

2) Рисунки 2.8Е (носитель) и 2.18А,Б (нанесенный катализатор) практически не отличаются друг от друга. Было бы легче воспринимать информацию, если бы автор стрелками показал присутствие наночастиц Pd на рис. 2.18 и более четко указал масштаб для пар фотографий А,В и Б,Г.

3) Автор утверждает, что в работе был сформулирован «улучшенный общий кинетический закон». На с. 106,107 указаны формулы, по-видимому, отражающие этот закон. К сожалению, в диссертации не приведены рассчитанные значения констант скоростей и параметров A_S , A_R (K_S , K_R).

Позволяют ли проведенные кинетические исследования дополнить представления о механизме изучаемой реакции?

В целом работа производит очень приятное впечатление, и, очевидно, будет иметь успех у широкого круга специалистов. Следует также отметить междисциплинарный характер работы, что свидетельствует о высоком профессионализме и широте знаний диссертанта.

Диссертационная работа **Якухнова Сергея Андреевича** полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и изложенным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, а автор работы, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Доктор химических наук 02.00.15 – Кинетика и катализ
Заведующая лабораторией органического синтеза
Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного
подразделения Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук,
доцент **Парфёнова Людмила Вячеславовна**
г. Уфа, 450075, проспект Октября, д. 141
тел. 8(347)2843527, luda_parfenova@ipc-ras.ru

02.12.2019

Подпись Л.В. Парфеновой «Заверяю»:

Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН,

к.х.н., с.н.с.



А.Ю. Спивак