

Cezayirli

Подпись руки _____
УДОСТОВЕРЯЮ _____
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН



Сведения об официальном оппоненте по диссертационной работе Борковской Евгении Владимировны **«Исследование каталитических систем селективного гидротиилирования алкинов с целью разработки экологически чистых методик»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – «Кинетика и катализ» в диссертационный совет Д 002.222.02 (химические науки) при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Фамилия, имя, отчество	Сидоров Алексей Анатольевич
Учёная степень, отрасль науки и специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки), защита 22 мая 2002 г., ученая степень присвоена 13 сентября 2002 г.
Ученое звание	Профессор по специальности «Неорганическая химия», ученое звание присвоено 7 февраля 2012 г.
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента, занимаемая должность	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский просп., 31
Телефон	+7-916-934-43-66
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Bazhina, Evgeniya S.; Gogoleva, Natalia V.; Aleksandrov, Grigory G.; Kiskin, Mikhail A.; Efimov, Nikolay N.; Bogomyakov, Artem S.; Ugolkova, Elena A.; Minin, Vadim V.; Sidorov, Alexey A.; Eremenko, Igor L. Binding Features of $\{M(3d)(cbdc)_2\}$ Blocks ($M(3d)=V^{IV}O$, Cu^{II}; $cbdc^{2-}$=Dianion of Cyclobutane-1,1-Dicarboxylic Acid) in Formation of Heterometallic Structures with d-Metal Cations // ChemistrySelect, 2018, 3, 13765–13772. DOI: 10.1002/slct.201803365 2. Bazhina, Evgeniya S.; Aleksandrov, Grigory G.; Kiskin, Mikhail A.; Korlyukov, Alexander A.; Efimov, Nikolay N.; Bogomyakov, Artem S.; Starikova, Alyona A.; Mironov, Vladimir S.; Ugolkova, Elena A.; Minin, Vadim V.; Sidorov, Alexey A.; Eremenko, Igor L. The First Series of Heterometallic Ln^{III}-V^{IV} Complexes Based on Substituted Malonic Acid Anions: Synthesis, Structure and Magnetic Properties // Eur. J. Inorg. Chem., 2018, 2018, 5075–5090. DOI: 10.1002/ejic.201801034 3. Nikolaevskii, Stanislav A.; Evstifeev, Igor S.; Kiskin, Mikhail A.; Starikova, Alyona A.; Goloveshkin, Alexander S.; Novikov, Valentin V.; Gogoleva, Natalya V.; Sidorov, Alexey A.; Eremenko, Igor L. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium(II)

pivalates // Polyhedron, 2018, 152, 61–72.

DOI: 10.1016/j.poly.2018.06.021

4. Kiraev, Salauat R.; Nikolaevskii, Stanislav A.; Kiskin, Mikhail A.; Ananyev, Ivan V.; Varaksina, Evgenia A.; Taydakov, Ilya V.; Aleksandrov, Grigory G.; Goloveshkin, Alexander S.; Sidorov, Alexey A.; Lyssenko, Konstantin A.; Eremenko, Igor L. *Synthesis, structure and photoluminescence properties of $\{Zn_2Ln_2\}$ heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands* // Inorg. Chim. Acta, 2018, 477, 15–23. DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.011

5. Bazhina, Evgeniya S.; Aleksandrov, Grigory G.; Kiskin, Mikhail A.; Efimov, Nikolay N.; Ugolkova, Elena A.; Korlyukov, Alexander A.; Nikitin, Oleg M.; Magdesieva, Tatiana V.; Minin, Vadim V.; Sidorov, Alexey A.; Miller, Joel S.; Eremenko, Igor L. *Synthesis, crystal structure and spin exchange coupling in polynuclear carboxylates with $\{Li_2(VO)_2\}$ metal core* // Polyhedron, 2017, 137, 246–255. DOI: 10.1016/j.poly.2017.08.005

6. Sopianik, Aleksandr A.; Zorina-Tikhonova, Ekaterina N.; Kiskin, Mikhail A.; Samsonenko, Denis G.; Kovalenko, Konstantin A.; Sidorov, Alexey A.; Eremenko, Igor L.; Dybtsev, Danil N.; Blake, Alexander J.; Argent, Stephen P.; Schroder, Martin; Fedin, Vladimir P. *Rational Synthesis and Investigation of Porous Metal-Organic Framework Materials from a Preorganized Heterometallic Carboxylate Building Block* // Inorg. Chem., 2017, 56, 1599–1608. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02713

7. Goldberg, Anna; Kiskin, Mikhail; Shalygina, Olga; Kozyukhin, Sergey; Dobrokhotova, Zhanna; Nikolaevskii, Stanislav; Sidorov, Alexey; Sokolov, Sergey; Timoshenko, Victor; Goloveshkin, Alexander; Eremenko, Igor. *Tetranuclear Heterometallic $\{Zn_2Eu_2\}$ Complexes With 1-Naphthoate Anions: Synthesis, Structure and Photoluminescence Properties* // Chem.–Asian J., 2016, 11, 604–612. DOI: 10.1002/asia.201501315

Заместитель директора ИОНХ РАН,
член-корреспондент РАН



К.Ю. Жижин

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Борковской Евгении Владимировны на тему: «ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МЕТОДИК», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15-Кинетика и катализ

Диссертационная работа Борковской Евгении Владимировны посвящена разработке каталитических систем селективного гидротииолирования алкинов и решению некоторых вопросов их дальнейшего использования в органическом синтезе. Диссертант рассмотрел возможности использования каталитических систем на основе соединений 3d-металлов и на основе палладия. Полученные результаты полностью оправдывают такой выбор. Показана принципиальная возможность создания каталитических систем на основе дешевых соединений никеля, протестированы соединения других 3d-металлов, получена очень важная информация для продолжения исследований подобных каталитических систем. Очень интересен круг выбранных исходных соединений палладия. Это самые различные 1,3-дикетонатные комплексы. Диссертантом убедительно показано, что природа используемого дикетона определяет дальнейшее поведение получаемой каталитической системы. Очень важно, что на примере палладиевых каталитических систем показана возможность проведения гомогенного и гетерогенного процесса гидротииолирования. Среди использованных диссертантом пролигандов есть и триацетилметан. Комплекс, полученный на его основе, имеет потенциальную якорную группу и перспективен для прививки к различным подложкам за счет использования свободной карбонильной группы.

Актуальность данной диссертационной работы определяется тем, что диссертант разработал новые каталитические системы для получения практически важных органических соединений. В работе учитывается и природоохранный, и экономический аспект. Винилсульфиды со спиртовой группой являются удобными предшественниками для синтеза серазамещенных сопряженных диенов, что открывает возможность построения более сложных молекул по реакциям циклоприсоединения и циклизации. Причем, наличие тиоэфирной группы в ряде случаев приводит к повышению селективности. По этой причине актуальным направлением является поиск эффективных методов синтеза винилсульфидов и тиозамещенных диенов.

Научная новизна. Впервые исследована каталитическая активность тиофенолятных комплексов кобальта и меди в реакции присоединения тиолов к алкинам. Продемонстрировано изменение селективности и выходов продуктов присоединения тиолов к алкинам с использованием комплекса

тиофенолятного координационного полимера никеля в качестве катализатора при добавлении в систему материалов, которые используются в качестве подложек для получения нанесенных гетерогенных катализаторов. Изучена активность палладиевых комплексов с 1,3-дикетонатными лигандами в реакции гидротииолирования алкинов. Показано, что гексафторацетилацетонатные лиганды стабилизируют каталитически активные частицы, что позволяет проводить присоединения тиолов к алкинам по правилу Марковникова с высокой селективностью в гомогенном режиме. Разработан новый путь синтеза перспективных синтетических блоков – 2-тиозамещенных сопряженных диенов. Получены диены с различными ароматическими заместителями при сере, многие из которых не были описаны ранее.

Практическая значимость. Проведение реакции гидротииолирования в гомогенном режиме повышает активность каталитической системы и позволяет снизить загрузки палладиевого катализатора до 0.01 мол. %. С целью реализации синтетического потенциала атом-экономичной методологии впервые произведена оценка средних величин Е-фактора для исследованных процессов, включая различные методы очистки продуктов: колоночной хроматографии, флэш-хроматографии, экстракции и перегонки. Проведены реакции дегидратации/Дильса-Альдера с винилсульфидом в одну реакционную стадию, что очень важно в виду неустойчивости 2-тиозамещенных 1,4-диенов..

Диссертационная работа изложена на 138 страницах, включает в себя 34 схемы, 8 рисунков и 27 таблиц, состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 141 наименование, списка сокращений и условных обозначений, девяти приложений. По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в высокорейтинговых международных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, а также тезисы 5 докладов на различных конференциях.

Работа производит очень хорошее впечатление. Диссертант подчеркивает разные важнейшие аспекты проблемы, показывает перспективные направления продолжения исследований в области создания новых каталитических систем селективного гидротииолирования алкинов. Следует отметить всесторонний анализ работ предшественников. Он позволяет лучше понять и оценить уровень работы диссертанта.

В литературном обзоре неоднократно упоминается использование неорганических солей переходных металлов. Иногда не совсем понятно, о чем идет речь, поскольку это могут быть продажные кристаллогидраты или безводные координационные полимеры. И те и другие растворяются в различных органических средах, но при этом образуются разные продукты. И в литературном обзоре, и в обсуждении результатов описываются тиофенолятные и аналогичные им координационные полимеры. Следует

заметить, что существует огромное семейство неорганических сульфидов, свойства которых зависят от различных факторов, в том числе от дисперсности. Существуют очень устойчивые халькогениды, которые являются огромной проблемой при извлечении драгоценных металлов из минерального сырья. Вместе с тем эти же самые халькогениды, в первую очередь сульфиды, в ультрадисперсном состоянии загораются или даже взрываются на воздухе (при высушивании). Возможно, среди неорганических сульфидов может оказаться та подложка, на которую можно будет наносить каталитически активные координационные полимеры или формировать их непосредственно на поверхности активированного сульфида. В неявном виде эта идея содержится в диссертации, возможно, следует более внимательно проанализировать такую возможность. Хотя в работе использовался дисульфид молибдена, но в данном случае можно скорее говорить об «сильно ухудшенном варианте графита».

На стр.19 диссертации в литературном обзоре констатируется, что «.. среди описанных гетерогенных систем для гидротииолирования алкинов с образованием продукта присоединения по правилу Марковникова ни одна не была использована в нескольких циклах реакции». Далее диссертанту было бы логично высказать сомнение: может быть, во всех случаях допускается какая-то принципиальная ошибка в трактовке механизма реакции? Вероятно, Евгения Владимировна могла бы позволить себе подобный скептицизм.

Констатация обнаруженной автором каталитической активности тиофенолятного координационного полимера кобальта, несомненно, соответствует сделана правильно. Автор справедливо указывает на научную новизну этого результата. Но поскольку сразу же «отвергает» это соединение как неперспективное из-за невысокой селективности катализируемой им реакции, то выносить этот результат в выводы, наверное, было излишним. Поскольку выводы в значительной степени ассоциируются с основными достижениями работы.

При обсуждении стоимости катализаторов использует совсем не подходящее для данного случая слово «флуктуация», в этих ценах нет ничего случайного, несмотря на их разброс. Использовать в качестве источника каталог SigmaAldrich не совсем корректно, поскольку цены в нем сильно зависят от фасовки, а для некоторых комплексов платиновых металлов бывают сверхвысокими. Хотя картина примерно получилась верная. Это вроде бы не имеет прямого отношения к задачам данного исследования. Но, поскольку конечной целью является практическое использование полученных результатов, то анализ экономических аспектов работы иллюстрирует те рамки, в которых параметры процессов будут приемлемыми для реального применения.

Некоторые предположения и выводы автора могут быть предметом интересных дискуссий, по поводу некоторых других выводов можно

высказать иную точку зрения. Высказанные ниже соображения носят отчасти субъективный характер и их не следует рассматривать в качестве замечаний к работе.

Схема 32, стр.96 диссертации позволяет предположить, что причиной гомогенизации системы в случае гексафторацетилацетона может быть координация алкина, который вполне возможно и обеспечивает сохранение молекулярного строения, на стадии формирования интермедиата¹⁰. С другой стороны тот факт, что в случае использования гексафторацетилацетонатного комплекса палладия обеспечивается протекание гомогенного процесса, показывает возможность управления каталитической системой «коктейльного типа». Поскольку в соответствии со схемой 31 только гексафторацетилацетон способен смещать равновесие в сторону протекания гомогенного процесса. Был бы, наверное, полезен эксперимент, в котором осадок тиюфенолятного координационного полимера был бы растворен при действии на него гексафторацетилацетона. Возможно, в этом случае можно было бы выделить ацетилацетонаттиуюфенолятный комплекс палладия. Что вероятно было бы полезно для более детального моделирования каталитического цикла.

Возможно, что оценки экологичности исследуемых процессов следовало бы перенести в более лаконичном виде в литературный обзор. В обсуждении можно было бы в соответствующем месте ограничиться одной фразой. Что касается самих выводов по этой проблеме, то автор слишком категоричен. Экстракция, к примеру, в промышленности бывает незаменима, при этом органическая фаза циркулирует в экстракционном каскаде, а вовсе не используется однократно. Хотя есть отдельные ситуации, в которых из-за невозможности реэкстракции, это бывает и однократно. Все определяется ценностью того, что извлекается и масштабами производства. Отдавать пальму первенства перегонке сложно, поскольку она подразумевает большой расход энергии, которая преимущественно не солнечная и ветряная. Нагревание допустимо далеко не для всех органических соединений. Что несомненно видно из приведенных примеров, так это то, что ситуация коренным образом изменится при масштабировании процессов.

Автореферат очень хорошо отражает содержание диссертации. Однако в некоторых случаях это сделано на уровне аннотации к статье и информации не хватает. Чтобы понять содержание, необходимы сведения из диссертации. Причем если бы какие-то детали не упоминались в автореферате вовсе, этого можно было бы избежать. Ряд принципиальных замечаний, которые возникли при чтении автореферата, были полностью сняты при ознакомлении с соответствующим разделом диссертации.

При чтении работы возникли замечания:

1. В таблицах 16 и 17 (стр. 85 и 86 диссертации) приводятся параметры проведения реакций. Температура их для некоторых растворителей

существенно выше температуры кипения. То есть реакции проводились в запаянных ампулах при повышенном давлении, которое для разных растворителей было тоже разным?

2. В работе встречаются опечатки: Стр.105 диссертации. Вероятно речь о метилсульфате, а не осульфате? И в диссертации, и в автореферате в разделе «Научная новизна и практическая значимость» фигурирует неправильная формула тиофенолятного координационного полимера, соответствующая одновалентному кобальту, тогда как в работе получено и исследовано соединение двухвалентного кобальта.

3. По мнению оппонента, возможно очень субъективному, пункт №4 выводов имеет существенно меньшую значимость по сравнению с остальными выводами, можно было ограничиться констатацией этой информации в тексте обсуждения результатов.

4. На стр. 8-оксихинолин назван N-донорным хелатирующим лигандом. Отчасти это так, но все-таки в рассматриваемых комплексах он является O,N-донорным анионным лигандом, который чаще стабилизирует совсем другие структуры, чем его менее кислый азотный аналог 8-аминохинолин и, тем более, 2,2'-дипиридил и 1,10-фенантролин.

5. На стр.28 диссертации говорится, что гидрофильные фосфиновые группы в катализаторе позволяют проводить реакцию в смеси растворителей ТГФ-вода. Это тоже правильно только отчасти, важнейшим фактором является устойчивость многих комплексов платиновых металлов к действию воды.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы, поскольку речь в них идет преимущественно о не очень удачных выражениях и никак не касается новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ в пунктах: 2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.

Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования. 3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности. 5. Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах. 7. Разработка методов и приборов для изучения явления катализа и испытания катализаторов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Борковской Евгении Владимировны полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ.

Официальный оппонент
главный научный сотрудник лаборатории
химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор



Сидоров Алексей Анатольевич

28 февраля 2020 г.

19991, Москва, Ленинский просп., 31. Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru
Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки Сидорова А.А. УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник протокольного отдела ИОНХ РАН



Зименкова Мария Владимировна