

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Видяевой Елены Владимировны «**Природа действия каталитических систем реакций арилирования алкенов и индолов, установленная на основании анализа закономерностей дифференциальной селективности**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Реакции образования связи углерод-углерод, катализируемые палладием, представляют особый интерес у химиков синтетиков. Такие реакции широко востребованы в самых разных областях науки и промышленности, а также весьма актуальны в синтезе лекарственных препаратов, чему в последнее время уделяют особое внимание. Именно такая практическая значимость придает особую важность исследованиям механизмов данных химических реакций. Установление природы активных центров, путей прохождения реакций, исследование элементарных стадий позволит оптимизировать условия для более эффективного проведения таких каталитических реакций. Таким образом, диссертационная работа Видяевой Елены Владимировны, заключающаяся в установлении природы активных центров палладий-катализируемых реакций образования связи углерод-углерод, несомненно, важна и актуальна.

Автор применил в своих исследованиях крайне интересный подход, основанный на методе конкурирующих реакций, включающий в себя изучение зависимости выходов продуктов конкурирующих реакций друг от друга. Такой прием, после соответствующей интерпретации, позволяет получать уникальную информацию о изменении природы этих активных частиц.

К числу наиболее важных достижений Видяевой Е.В. можно отнести следующие моменты: установление анионной природы каталитически активных комплексов палладия в реакции Хека с ангидридами ароматических кислот; палладиевые комплексы, участвующие в стадиях активации ангидрида и алкена не содержат фосфиновых лигандов в координационной сфере даже при наличии лиганда в растворе; необратимость стадии окислительного присоединения арилгалогенида к Pd^0 ; быстрый характер стадий окислительного присоединения арилиодидов и арилбромидов к Pd^0 .

Автором проделано большое число экспериментов, а использование комплекса современных аналитических методов не вызывает сомнений в достоверности полученных результатов.

По проделанной работе можно выделить несколько вопросов и замечаний:

1. Некоторые предложения перегружены информацией и сложны для восприятия, например на стр. 20 *«Скорости реакций с арилбромидами в аналогичных условиях были существенно ниже, чем с арилиодидами, однако в реакции арилирования индола конкурирующими 4-бромацетофеноном и бромбензолом на кинетической кривой расходования последнего наблюдалось ускорение, совпадающее с моментом практически полного израсходования более реакционноспособного 4-бромацетофенона (рис. 8), а кинетическая кривая скорости расходования бромбензола проходила через максимум, совпадающий по времени с моментом полного расходования более активного 4-бромацетофенона.»*

2. Автор утверждает, что каталитически активные частицы палладия, участвующие в активации ангидрида и алкена не содержат фосфинового лиганда в координационной сфере (вывод № 3 автореферата). Также в выводе № 4 говорится, что трифенилфосфин входит в соединения палладия, которые участвуют в превращении катализатора за пределами основного каталитического цикла. При этом до 70% палладия присутствует только в виде $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (стр. 11 автореферата). Возникает вопрос, каким образом образуются безлигандные частицы, поскольку энергия отрыва лиганда составляет около 30 ккал/моль и какова доля безлигандного палладия?

3. В списке литературы в автореферате на стр. 22 - 23 цитируется ряд статей самого авторского коллектива и некоторые работы прошлых лет. В качестве репрезентативных ссылок литературы не упомянуты современные работы других авторов в данной области, включая работы по динамическим аспектам катализа и каталитические системы коктейлевого типа, имеющие прямое отношение к рассматриваемому вопросу.

Указанные комментарии носят рекомендательный характер и никак не снижают высокий уровень диссертационного исследования.

Поставленная автором цель достигнута, и в работе выполнено высококлассное исследование на международном уровне. Основные результаты опубликованы в 4-х

рецензируемых научных журналах и апробированы на российских и международных конференциях. Диссертационная работа Видяевой Е.В. представляет собой серьезное научное исследование, выполненное на высоком профессиональном уровне и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждаемых ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор безусловно заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Академик РАН, д.х.н., зав. Лабораторией
металлокомплексных и наноразмерных
катализаторов Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

Анаников В.П.

Тел: +7 499 137-29-44

E-mail: val@ioc.ac.ru

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, ИОХ РАН

Подпись академика РАН, д.х.н. Ананикова В.П. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И.К.