

Отзыв об автореферате диссертации
ВИДЯЕВОЙ ЕЛЕНЕ 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

Диссертационная работа Видяевой Елены Владимировны посвящена кинетическому исследованию процессов, происходящих в условиях Pd-катализируемых реакций Мицороки-Хека с ангидридами ароматических кислот и прямого арилирования индола арилгалогенидами в присутствии различных каталитических систем на основе палладия(II) дихлорида в качестве предкатализатора. Основной аналитический подход к исследованию каталитических процессов в рамках данной работы базируется на методе конкурирующих реакций, который разработан сотрудниками научной группой под руководством д.х.н., профессора Александра Федоровича Шмидта, что подчеркивает уникальность и достоверность работы. Основным измеряемым параметром в работе является дифференциальная селективность, определяемая по фазовым траекториям конкурентных реакций.

В настоящее время реакции кросс-сочетания всё чаще используются в качестве «атом-экономичного» инструмента построения сложных молекул в тонком органическом синтезе, а также для получения активных субстанций для фармацевтической, агрохимической и химической промышленности. В связи с этим теория и практика Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания переживает ключевой этап своего развития, где основной задачей является разработка «идеальных» каталитических систем, способных существенным образом повысить эффективность промышленного и лабораторного органического синтеза. В рамках реализации этой важной практической задачи существенное внимание исследователей приковано к установлению истиной природы каталитически активной палладиевой частицы, для того чтобы осуществлять последующий рациональный дизайн каталитических систем с улучшенными показателями эффективности и селективности в исследуемых условиях реакций.

Актуальность работы определяется несовершенством традиционных методов исследования Pd-катализируемых реакций и серьезным дефицитом знаний об истинном механизме катализа исследуемых в данной работе примеров реакций кросс-сочетания.

Стоит отметить, что, используя разработанные кинетические инструменты, получены неопровержимые доказательства присутствия **анионных** каталитически активных

комплексов Pd(0) и Pd(II), участвующих в стадиях активации ангидрида и алкена в условиях реакций Мицороки-Хека с ангидридами ароматических кислот, а также в стадии активации арилгалогенида в реакции прямого арилирования индола. Анализ закономерностей дифференциальной селективности реакции прямого арилирования индола в условиях конкуренции пары арилгалогенидов позволил установить практически необратимый характер стадии их активации. На основании экспериментальных данных показано, что стадия, в которой происходит параллельное образование региоизомерных C2- и C3-продуктов арилирования индола, протекает по механизму электрофильного замещения атома водорода в молекуле индола.

На основании исследования было сформулировано 9 выводов, несущих корректную информацию и **весомый вклад** в понимание исследуемых реакций кросс-сочетания. Апробация работы не вызывает вопросов. Основное содержание работы отражено в 4 публикациях в изданиях, входящих в наукометрические базы данных РИНЦ, Scopus, Web of Science, а материалы диссертации были представлены на семи научных конференциях. Впечатляет не только количественный результат работ, но и качество проведенного исследования, аргументированное изложение материала. При прочтении текста автореферата формируется впечатление об авторе, как **компетентном** исследователе, хорошо подготовленном в области заявленной специальности

Из недостатков работы можно отметить следующие:

1. При описании результатов исследования реакции кросс-сочетания редко представлены пояснения о выборе используемых в работе модельных условий проведения каталитических процессов (температурный режим, растворитель, основание).
2. Также отсутствует обоснование практической важности изучения выбранных реакций кросс-сочетания. При этом в работе исследуются две резко различающиеся по природе реакции (вначале рассматриваются реакции алкенов с ангидридами ароматических кислот, далее реакции арилгалогенидов с индолом), что также требует обоснования выбора.
3. Практически каждый вывод, сформулированный по результатам работы, построен с использованием формулировок «разработан», «обнаружен» или «установлен», что является больше признаком описания результата и согласуется с «Заключением», чем следующего из него «Выводом».

По содержанию автореферата, также имеются вопросы:

1. В реакции прямого арилирования индолов не рассмотрены арилхлориды. Почему вышеназванные субстраты не были включены в рассмотрение? Возможна ли смена активной каталитической системы в идентичных условиях при реакции с данными мало реакционноспособными субстратами?

2. В рамках данной работы в качестве лиганда выступает коммерчески доступный трифенилфосфин. В настоящее время активно развиваются каталитические системы на основе N-гетероциклических диаминокарбеновых комплексов палладия, которые ^{несут лиганды с} обладают большей афинностью по отношению к металлоцентру за счёт выраженных σ -донорных и легко настраиваемых π -акцепторных свойств. Могут ли стерео-электронные эффекты лиганда влиять на трансформацию активной анионной каталитической формы палладия(II,0) в нейтральный вариант в условиях двух исследуемых реакций?
3. Температурный режим способен влиять на распределение каталитических частиц по формам и размерам. В связи с этим возникает вопрос, можно ли дифференцировать влияние различных анионных форм палладия (молекулярных и наноразмерных) по результатам наблюдаемых дифференциальных селективностей?
4. На рисунке 2 можно обнаружить существенного различия фазовых траекторий для реакций с органическим источником бромид иона в растворе (четвертичной аммониевой соли) и неорганическими галогенидами (LiCl, NaCl, NaBr). Чем можно объяснить такое существенное различие? Влияние добавки Bu_4NCl будет ближе к LiCl, NaCl или к Bu_4NBr ?

Указанные недостатки не снижают ценности полученных результатов, а вопросы несут исключительно любопытствующий характер.

Работа базируется на достаточном количестве примеров, и проведена на высоком научном уровне. Объем проделанной экспериментальной работы большой. Достоверность полученных результатов подтверждена статистическими данными. Результаты исследования можно назвать передовыми, что еще раз подчеркивает высокую квалификацию соискателя Видяевой Елены Владимировны.

Заключение

Судя по автореферату, диссертация Видяевой Е.В. представляет собой законченную работу, выполненную на высоком уровне, отвечающую требованиям ВАК, а соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Этот документ размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://www.spbu.ru/science/expert.html>

Кандидат химических наук, старший преподаватель

Института химии СПбГУ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Адрес: 198504, Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр. 26, тел. +7(812)428-40-54

Эл. почта: v.n.mikhaylov@spbu.ru

сайт: <http://chem.spbu.ru/>

Владимир Николаевич

Михайлов

