

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.074.08
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РФ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 23 декабря 2020 г., № 8

О присуждении Видяевой Елене Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Природа действия каталитических систем реакций арилирования алкенов и индолов, установленная на основании анализа закономерностей дифференциальной селективности» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите «21» октября 2020 года, протокол № 7, диссертационным советом Д 212.074.08 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказ Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019.

Соискатель Видяева Елена Владимировна, 1992 года рождения, в 2015 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» (магистратура); в период с 01 октября 2015 г. по 30 сентября 2019 г. обучалась в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет». Работает младшим научным сотрудником в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», Минобрнауки. Диссертация выполнена на кафедре физической и коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Минобрнауки.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Шмидт Александр Фёдорович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», ректорат, ректор.

Официальные оппоненты:

1. Титова Юлия Юрьевна, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория функциональных наноматериалов, главный научный сотрудник;
2. Ростовщикова Татьяна Николаевна, доктор химических наук (02.00.15 – катализ), старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (г. Москва) в своём положительном заключении, подписанном Шамсиевым Равшаном Сабитовичем, доктором химических наук, доцентом, заместителем заведующего кафедрой физической химии им. Сыркина Я. К. Института тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, указала, что диссертационная работа Е. В. Видяевой является целостным научным исследованием, в котором решены поставленные задачи по установлению деталей механизмов реакций прямого арилирования индола, а также задача установления

природы активных комплексов в данной реакции и в модифицированной реакции Мицороки-Хека с ангидридами ароматических кислот. Ведущая организация считает, что диссертационная работа Видяевой Елены Владимировны по актуальности, научной новизне полученных результатов, уровню проведенных исследований, объему и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а Видяева Елена Владимировна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 11 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, проиндексированных в базах данных Web of Science и Scopus, 7 работ опубликовано в материалах всероссийских и международных конференций. Общий объем научных работ 134 страницы. Авторский вклад в публикации составляет не менее 70 процентов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Direct Kinetic Evidence for the Active Anionic Palladium(0) and Palladium(II) Intermediates in the Ligand-Free Heck Reaction with Aromatic Carboxylic Anhydrides / A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, **E. V. Yarosh (E. V. Vidyaeva)**, N. A. Lagoda // Organometallics. – 2017. – V. 36, N.17. – P. 3382-3386.
2. Mechanistic Study of Direct Arylation of Indole Using Differential Selectivity Measurements: Shedding Light on the Active Species and Revealing the Key Role of Electrophilic Substitution in the Catalytic Cycle / A. A. Kurokhtina, E. V. Larina, **E. V. Yarosh (E. V. Vidyaeva)**, N. A. Lagoda, A. F. Schmidt // Organometallics. – 2018. – V. 37. – P. 2054-2063.

На диссертацию и автореферат поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. *Ананикова В. П.*, д-ра хим. наук, академика РАН, зав. лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ РАН (г. Москва). *Вопросы и замечания:* (1) Некоторые предложения перегружены информацией и сложны для восприятия, например, на стр. 20 «Скорости реакций с арилбромидами в аналогичных условия 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 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (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.

2. *Брука Л. Г.*, д-ра хим. наук, профессора, зав. кафедрой общей химической технологии Института тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова ФГБОУ ВО «РТУ МИРЭА» (г. Москва). *Вопросы:* (1) Не совсем ясно, на основе какого критерия определяется совпадение или несовпадение фазовых траекторий. Только визуально? (2) Например, автором показано, что добавки фосфинов не участвуют в активации алкенов

(не входят в состав комплексов, ответственных за координацию алкенов), но влияют на региоселективность арилирования алкенов. Не очень понятно, как это совмещается в одном механизме. (3) По данным УФ-спектроскопии в случае присутствия фосфина в каталитической системе большая часть палладия находится в виде комплексов $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Каким образом фосфин полностью вытесняется из координационной сферы палладия при его восстановлении и не участвует в активации алкенов?

3. *Раскильдиной Г. З.*, канд. хим. наук, доцента кафедры общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (г. Уфа). *Замечание:* Возможно схему 6 (стр. 13 автореферата) следовало дополнить данными о выходах продуктов – арилированных индолов.

4. *Бурдуковского В. Ф.*, д-ра хим. наук, доцента, зам. директора по научной работе ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ). *Без замечаний.*

5. *Лисичкина Г. В.*, д-ра хим. наук, профессора, зав. лаб. химии поверхности ФГБОУ ВО «МГУ имени М. В. Ломоносова» (г. Москва). *Замечания:* (1) Какой основной критерий был выбран в качестве оценки совпадения/несовпадения фазовых траекторий? Проводилась ли статистическая обработка данных? Чем может быть обусловлен нелинейный вид фазовых траекторий? (2) Существуют ли литературные данные о существовании так называемых пентакоординационных ate-комплексов или это исключительно предположение?

6. *Кузнецова П. Н.*, д-ра хим. наук, профессора, в. н. с. Института химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск). *Без замечаний.*

7. *Хайкиной Е. Г.*, д-ра хим. наук, зав. лаб. оксидных систем ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН (г. Улан-Удэ). *Замечание:* Считаю неудачным решение диссертанта ограничиться в автореферате лишь перечислением методов исследования и анализа и не приводить никаких сведений об аппаратуре, а также использованных программных комплексах, электронных библиотеках и базах данных.

8. *Адолина Н. Ю.*, д-ра хим. наук, профессора РАН, зам. директора по научной работе ФГБУН «Федерального исследовательского центра «Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» (г. Новосибирск). *Замечания* по тяжеловесному стилю написания и активному использованию ссылок при описании степени разработанности темы и изложении основного содержания диссертации. Как правило, в автореферате кратко излагается суть проведенного исследования, без детального обсуждения результатов, а тем более – без их сравнения с опубликованными данными.

9. *Михайлова В. Н.*, канд. хим. наук, старшего преподавателя Института химии ФГБОУ ВО «СПбГУ» (г. Санкт-Петербург). *Недостатки:* (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». *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 лиганд с большей аффинностью

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 существенное различие 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 ?

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, не касаются ее существа: основных положений, экспериментальных результатов и выводов, а возникшие вопросы указывают на наличие интереса к проведенному исследованию. Работа Е. В. Видяевой представляет законченное фундаментальное научное исследование, результаты которого дополняют и расширяют сведения о природе активных комплексов в реакциях Мицороки-Хека с ангидридами ароматических кислот и в реакции прямого арилирования индола арилгалогенидами, а также сведения о деталях механизма реакции прямого арилирования индола. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях и представлены на конференциях различного уровня. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области задач, решенных в диссертации, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработан** метод установления типа (анионный, катионный, нейтральный) активных комплексов в реакциях сочетания, основанный на анализе дифференциальной селективности конкурирующих реакций, позволяющий получать достоверные выводы в условиях нестационарности концентрации истинного катализатора в реальных каталитических условиях;

- **предложено** (на основе анализа дифференциальной селективности) обоснование гипотезы вхождения трифенилфосфина в состав каталитически активных анионных *ate*-комплексов, участвующих в региоселективность-определяющей стадии каталитического цикла, и его отсутствия в составе анионных комплексов, участвующих в стадиях активации ароматического ангидрида и алкена в модифицированной реакции Мицороки-Хека;

- **обосновано** участие анионных комплексов палладия в стадиях активации арилгалогенида и индола, а также в стадии, определяющей региоселективность образования С2- и С3-фенилиндолов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **применительно к проблематике диссертации результативно проведена модернизация** метода конкурирующих реакций с однотипными субстратами для установления типа активных комплексов в реакциях сочетания;

- **изложены** основанные на экспериментальных свидетельствах доказательства в пользу вхождения анионов галогенидной соли в состав активных комплексов, участвующих в реакции Мицороки-Хека с ангидридами ароматических кислот, и в пользу вхождения галогенид-ионов и ионов основания в состав активных комплексов, участвующих в реакции прямого арилирования индола;

• **доказан** быстрый и практически необратимый характер стадии окислительного присоединения и обратимый характер стадии формирования С2-/С3-фенилиндолов в реакции прямого арилирования индола;

• **изучены** детали механизма реакции прямого арилирования индола арилгалогенидами, в результате чего **раскрыто** её протекание по механизму электрофильного замещения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

• **определена** анионная природа активных комплексов, участвующих в реакциях арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот и в реакции прямого арилирования индола арилидами, позволяющая определить ключевые параметры, влияющие на активность каталитических систем в получении синтетически важных продуктов тонкого органического синтеза;

• **разработан** универсальный метод установления природы каталитически активных комплексов реакций сочетания, основанный на анализе дифференциальной селективности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

• **для экспериментальных работ результаты получены** с применением комплекса наиболее информативных для данной тематики методов исследования, таких как газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, УФ-спектрофотометрия, а также современных программных средств: пакет программ GCMS Solution, Хроматэк Аналитик 3.0.

• **установлено** совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках об участии анионных комплексов палладия в реакциях Мицороки-Хека и прямого арилирования индола, а также реализации механизма электрофильного замещения в реакции прямого арилирования индола;

• **показаны** соответствие используемого комплекса взаимодополняемых современных методов исследования поставленным задачам и согласованность результатов, полученных различными методами.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех экспериментальных исследований (проведении подготовительных работ, планировании и проведении кинетических экспериментов, в обработке и интерпретации полученных данных на всех этапах работы). Обсуждение и интерпретация результатов исследований каталитических систем реакций кросс-сочетания проведена совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Принадлежность указанных научных результатов лично соискателю признана всеми соавторами и научным руководителем.

На заседании 23 декабря 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Видяевой Елене Владимировне ученую степень кандидата химических наук.

Заседание прошло в удаленном интерактивном режиме, очно присутствовало 11 членов совета, дистанционно – 9. При проведении **открытого** голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 19 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали за присуждение учёной степени 20, против присуждения учёной степени 0, воздержавшихся 0.

Зам. председателя диссертационного совета
Д 212.074.08 доктор химических наук, профессор

Сафронов А. Ю.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.074.08 кандидат химических наук, доцент

Курохтина А. А.

«23» декабря 2020 г.

