

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук **Дубинец Арины Валерьевны**

«Наночастицы меди в катализе реакций образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом»

по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**Актуальность.** Диссертационная работа Дубинец Арины Валерьевны посвящена исследованию наночастиц меди (CuNPs) как гетерогенных катализаторов реакций образования связей C-C и C-гетероатом (C-N и C-S) в процессах типа Ульмана. Тематика диссертации органично вписывается в современные тенденции «ренессанса» медь-катализируемых кросс-сочетаний, обусловленные необходимостью замены дорогостоящих благородных металлов доступными, технологичными и, по возможности, рециклизуемыми каталитическими системами. Особую практическую значимость имеет совершенствование методов образования связи C(sp<sup>2</sup>)-N, поскольку N-ариламины и N-гетарилпроизводные широко представлены в лекарственных средствах, агрохимикатах и функциональных материалах. Существенным достоинством работы является акцент на систематическом сравнении иммобилизованных на различных носителях CuNPs и коммерчески доступных свободных CuNPs, а также на изучении стабильности катализаторов, вымывания меди в раствор и трансформаций наночастиц в ходе реакций, что непосредственно связано с проблемой истинной природы катализа (гетерогенный/гомогенный) и воспроизводимости результатов. Все это говорит о безусловной **актуальности** выполненного Дубинец А.В. исследования.

**Научная новизна.** Переходя к оценке новизны полученных результатов, необходимо особо отметить четкий системный подход, который был осуществлен

автором для достижения поставленной цели. К наиболее значимым новым результатам диссертации следует отнести: (i) систематическое сопоставление эффективности наночастиц меди, иммобилизованных на носителях различной природы в реакциях Соногаширы-Хагихара, тиолирования арилгалогенидов и арилирования NH-гетероциклов, с выявлением выраженного влияния строения подложки на каталитическую активность; (ii) разработку условий эффективного *N*-арилирования алифатических и гетероциклических аминов с участием свободных CuNPs в присутствии лигандов различного строения; (iii) получение и исследование новых *N*-арилпроизводных адамантансодержащих аминов и установление закономерностей влияния стерических факторов у аминогруппы и электронной природы заместителей в арилгалогенидах на результат реакции; (iv) демонстрацию возможностей CuNPs в реакциях тиолирования арилиодидов в условиях без добавления лигандов; (v) установление региоселективного протекания внутримолекулярной гетероциклизации замещенных 2'-амино-2,2,2-трифторацетофенонов с активированными терминальными алкинами в присутствии свободных CuNPs с образованием 2-винилидениндолинов; (vi) детальное изучение вымывания меди в раствор и трансформаций наночастиц (укрупнение, окисление до Cu(I)/Cu(II) оксидов) в зависимости от условий и природы реагентов.

**Основные результаты и их обсуждение.** Работа хорошо структурирована и включает Введение, обзор литературы, подробное обсуждение результатов, экспериментальную часть и заключение. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность, приведены сведения о публикациях и апробации. Диссертация изложена на 180 страницах, содержит 31 таблицу и 123 рисунка, список литературы включает 205 источников; по материалам работы опубликовано 8 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых международными базами данных.

В первой части собственных исследований автором получены иммобилизованные наночастицы Cu(0) методом арэн-катализируемого восстановления CuCl<sub>2</sub> литием в присутствии DTBB в ТГФ с последующим введением носителя. Проведена комплексная характеристика полученных материалов методами ПЭМ/СЭМ, электронографии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии, определено массовое содержание меди (ИСП-АС) и удельная поверхность. Показано, что средний размер CuNPs на носителях находится в диапазоне 1-6 нм, а поверхность частиц покрыта оксидной пленкой Cu<sub>2</sub>O и/или CuO; установлены различия по составу оксидной оболочки и удельной поверхности для CuNPs/C, CuNPs/цеолит Y, CuNPs/TiO<sub>2</sub> и CuNPs/МК-10.

Систематическое сравнение носителей позволило выявить «предпочтительные» подложки для различных типов превращений. Так, в реакции Соногаширы-Хагихара максимальную активность проявили CuNPs/цеолит Y, обеспечившие практически количественные выходы и возможность четырехкратной рециклизации без снижения выхода. В реакциях тиолирования арилгалогенидов наилучшие результаты достигнуты для CuNPs/цеолит Y и CuNPs/МК-10, причем для CuNPs/цеолит Y также показана многократная рециклизация. В арилировании NH-гетероциклов наиболее эффективными оказались подложки TiO<sub>2</sub> и углерод и показана возможность трехкратной рециклизации катализатора без заметной потери активности.

Во второй части работы исследованы свободные (неиммобилизованные) коммерчески доступные CuNPs различного размера и морфологии в реакциях N-арилирования. Показано, что использование лигандов O,O'-типа (например, 2-ацетилциклогексанон, 2-изобутирилциклогексанон, рац-БИНОЛ) в сочетании с Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> существенно повышает эффективность процесса и расширяет область применимости метода. Автором изучен широкий круг субстратов: первичные алифатические амины, циклические вторичные амины, NH-гетероциклы, а также

адамтансодержащие амины. Практически значимым является показанная конкурентоспособность арилбромидов при добавлении эквимольного NaI, либо при проведении реакций в более концентрированных растворах и/или при увеличении времени реакции.

Важным достоинством диссертации является исследование природы катализа и поведения наночастиц в процессе реакции. С привлечением ИСП-МС и микроскопических методов автором продемонстрировано, что в реакциях аминирования и тиолирования происходит частичное вымывание меди в раствор, при этом характер вымывания существенно различается: для тиолирования описан сценарий, включающий значительное растворение меди на начальной стадии и последующее «возвращение» меди в осадок по мере протекания реакции, что интерпретируется как свидетельство преимущественно гомогенного пути катализа. Для аминирования показано меньшее вымывание и возможность рециклизации CuNPs без существенного падения выхода. Установлено также, что наночастицы в ходе реакций склонны к укрупнению, вплоть до образования микрочастиц, и окислению до оксидов Cu(I)/Cu(II), что необходимо учитывать при планировании повторного использования катализаторов.

Наконец, в работе предложен эффективный подход к аннуляции ортрифторацетиланилинов с активированными терминальными алкинами (пропиолаты, алкиноны), где в присутствии свободных CuNPs в сочетании с лигандом (1,10-фенантролин) и основанием реализуется региоселективное образование 2-винилидениндолинов. Полученные фторсодержащие гетероциклы представляют интерес как потенциально биологически активные структуры и как строительные блоки для дальнейшего синтеза.

Говоря о **новизне** и **достоверности полученных в работе экспериментальных данных**, следует подчеркнуть, что достоверность результатов не вызывает сомнений и подтверждается применением адекватного набора современных физико-химических методов исследования. Строение

органических продуктов установлено на основе данных ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрии, а при необходимости - дополнительных спектральных данных. Состав и морфология нанокатализаторов охарактеризованы методами ПЭМ/СЭМ, порошковой дифракции, электронографии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Вымывание меди в раствор исследовано методом ИСП-МС/ИСП-АС. Приведенные в диссертации экспериментальные данные согласуются между собой, с литературными сведениями и сопровождаются корректной интерпретацией.

**Замечания и пожелания.** Диссертационная работа производит в целом благоприятное впечатление: задачи решены, результаты логично представлены и обсуждены. При этом по тексту возникают отдельные замечания и пожелания, которые носят дискуссионный характер и не снижают научной ценности работы: (i) для ряда систем было бы полезно более подробно сопоставить каталитические показатели, а также нагрузку по меди с наиболее активными литературными аналогами, что позволило бы еще нагляднее позиционировать предложенные каталитические системы; (ii) вопрос о природе катализа (гетерогенный/гомогенный) рассмотрен и экспериментально затронут, однако для ключевых реакций можно было бы дополнительно использовать классические диагностические тесты, что укрепило бы выводы о механизме; (iii) при исследовании рециклизации иммобилизованных CuNPs было бы полезно представить сводные данные о распределении размеров/фазовом составе до и после каждого цикла для всех носителей в едином сопоставимом формате; (iv) раздел, посвященный внутримолекулярной гетероциклизации, выглядит перспективным; представляется, что расширение набора субстратов и обсуждение предельных возможностей метода могли бы усилить практическую часть работы. (v) как объяснить, что свободная медь переходит в раствор, а потом выпадает обратно, причем даже в наноформе?

В тексте встречаются единичные стилистические неточности и опечатки, не влияющие на понимание результатов.

**Структура и востребованность диссертации.** Диссертация построена по классической схеме; разделы «Обзор литературы», «Обсуждение результатов» и «Экспериментальная часть» соразмерны по объему, иллюстративный материал (рисунки и таблицы) информативен и облегчает восприятие. Полученные результаты представляют интерес для специалистов в области органического синтеза, гетерогенного катализа и химии наноматериалов. Содержание диссертации, на мой взгляд, будет востребовано в профильных научных организациях и на кафедрах органической химии и катализа, в частности в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, НИОХ СО РАН им. Н.Н. Ворожцова и на химических факультетах ведущих университетов.

**Соответствие требованиям МГУ им. М.В. Ломоносова.** По актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне, методическому уровню и практической значимости диссертационная работа Дубинец А.В. соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.3. «Органическая химия», а именно направлениям: 1 – Выделение и очистка новых соединений, 3 развитие рациональных путей синтеза сложных молекул и 7 – выявление закономерностей типа «структура – свойство» и 1.4.8. «Химия элементоорганических соединений», а именно направлению 6. выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Диссертация также соответствует критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям «Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени

кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Таким образом, соискатель Дубинец Арина Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор

главный научный сотрудник, заведующий лабораторией макроциклических рецепторов кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени

М.В. Ломоносова

Ковалев Владимир Васильевич

11 марта 2026 года

Контактные данные:

тел.: +74959391302, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 Органическая химия

Адрес места работы: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Тел.: +74959391302; e-mail: