

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Дубинец Арины Валерьевны
на тему: «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.

Представленная диссертация посвящена систематическому исследованию каталитической активности наночастиц меди (CuNPs) в реакциях кросс-сочетания арилиодидов с ацетиленами, тиолами, аминами и азотными гетероциклами. Эта работа направлена на поиск доступных альтернатив палладиевым катализаторам и находится в русле современных тенденции органической химии. **Актуальность темы** не вызывает сомнений. Интерес к меди как катализатору кросс-сочетания обусловлен не только её значительно более низкой стоимостью по сравнению с палладием, но и принципиально иными химическими свойствами (другими степенями окисления, координационными числами, тенденцией к радикальным процессам). Как показано в работе, наночастицы меди существенно отличаются от обычного порошка металла благодаря развитой поверхности, что позволяет им эффективно катализировать образование связей C–C, C–S и C–N.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Литературный обзор охватывает ключевые аспекты применения наночастиц меди в катализе, что наиболее близко относится к теме собственной работы автора.

Обсуждение результатов состоит из трех основных блоков: 1) изучение влияния природы носителя на активность иммобилизованных CuNPs в реакциях образования C–C, C–S и C–N связей; 2) применение коммерчески доступных, свободных наночастиц меди в сочетании с лигандами для аминирования арилгалогенидов; 3) сравнительное исследование наночастиц меди, а также оксидов и солей меди в реакциях арилгалогенидов с арилтиолами.

С технической точки зрения работа выполнена на высоком современном уровне. Строение органических соединений было подтверждено классическими методами ЯМР. Для определения размера и морфологии наночастиц как до, так и после реакции (что особенно важно для понимания трансформации катализатора),

была использована просвечивающая электронная микроскопия. Для определения состава частиц была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Кроме того, с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой было определено содержание меди в материалах и степень вымывания металла в раствор. Применение этих методов в комплексе позволило не просто констатировать факт катализа, но и проследить за судьбой катализатора: его окислением, растворением, изменением размера частиц. Это выгодно отличает работу от многих исследований, которые ограничены только измерением выходов продуктов. Таким образом **достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений.

В качестве основных достижений, отражающих новизну и ценность работы, можно выделить следующее:

1. Получены ценные систематические данные о влиянии природы носителя (цеолит, TiO_2 , монтмориллонит, активированный уголь) на каталитическую активность наночастиц меди в трёх типах реакций. Показано, что не существует универсального «наилучшего» катализатора: для каждой реакции оптимальным оказался свой носитель (цеолит для реакций Соногаширы и тиолирования, TiO_2 и уголь для аминирования).
2. Разработаны удобные и доступные для широкого круга ученых методы проведения реакций кросс-сочетания без палладиевых катализаторов. Авторы продемонстрировали, что коммерчески доступные наночастицы меди в присутствии достаточно простых O,O-лигандов (например, BINOLa) позволяют замещать галоген в ароматических соединениях на алифатические и гетероциклические амины. Особенно ценно, что эти методы применимы к достаточно широкому кругу субстратов, включая затрудненные и биологически значимые адамантиламины. Кроме того, важно, что в реакцию удалось ввести арилбромиды, которые существенно более доступны, чем арилиодиды.

Вместе с тем, выполняя свою роль, оппонент обязан высказать ряд замечаний и вопросов для дискуссии:

1. Авторы отмечают возможность многократного использования катализатора. Однако возникает вопрос: насколько это оправдано с экономической точки зрения, учитывая, что стоимость меди существенно ниже стоимости реагентов? Основные затраты в данных реакциях приходятся на арилиодиды и

карбонат цезия. Правда, следует отметить, что из реакционной смеси потенциально можно регенерировать и CsI.

2. Для активации арилбромидов в случае реакций аминирования авторы использовали добавку NaI. Применялись ли подобные добавки для других реакций? Были ли опробованы добавки каталитических количеств PhI, которые иногда эффективны в случае палладиевых катализаторов?
3. Предпринимались ли попытки использовать ультразвуковую обработку для повышения эффективности реакций с наночастицами? Ультразвук мог бы способствовать более равномерному вымыванию меди в раствор, диспергированию активных гетерогенных частиц, а также потенциально очищать поверхность катализатора от адсорбированных продуктов.
4. Для широкого внедрения разработанных методов было бы полезно, чтобы авторы предложили простой и надежный лабораторный синтез используемых наночастиц меди, а не опирались на образцы, полученные от коллег. Кстати, насколько я могу судить, в основном тексте диссертации отсутствует информация о происхождении нанесенных наночастиц. Правда в автореферате отмечено, что они представлены проф. Алонсо.

Работа содержит незначительное количество неточностей и опечаток, самая примечательная из которых – слово «каатлизе» в названии на титульной странице диссертации.

Сказанное, не снижает общей высокой оценки работы. Диссертация представляет собой завершенное научное исследование, вносящее существенный вклад в химию медных катализаторов и их применение в органическом синтезе. Выводы работы обоснованы и соответствуют полученным результатам. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия по направлениям: 1. выделение и очистка новых соединений. 3. развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 7. выявление закономерностей типа «структура – свойство» и специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений по 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,

заведующий лабораторией металлорганических соединений (№101),

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук»

Перекалин Дмитрий Сергеевич

10.03.2026

Контактные данные:

тел.: +7(495)1359367,

e-mail: dsp@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (хим. науки)

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук»

«Подпись сотрудника ИНЭОС РАН Д.С. Перекалина удостоверяю»

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Гулакова Е.Н.