

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.

Данная работа выполнена на стыке двух дисциплин и сочетает в себе как синтетическую часть – эксперименты по оптимизации условий реакций образования связей C-C, C-N и C-S, так и физико-химические исследования превращений, которым подвергается катализатор в ходе данных реакций.

С синтетической точки зрения, в работе убедительно показано, что, как иммобилизованные на носителе, так и свободные наночастицы меди эффективно катализируют важные химические превращения, такие как реакция Соногаширы (образование C-C связи), арилирование аминов и N-гетероциклов (образование C-N связи) и арилирование тиолов (образование C-S связи). Возможность отказаться от применения в таких реакциях благородных металлов и использовать коммерчески доступные наночастицы меди весьма актуальна и имеет очень большое значение с практической точки зрения – тем более, что, как показано в работе, данные катализаторы допускают многократную регенерацию (причём это касается не только иммобилизованных на носителе, но и в ряде случаев свободных наночастиц меди).

Проведена огромная (и успешная!) работа по оптимизации условий превращений по целому ряду различных параметров. В ходе неё получен ряд очень интересных результатов, которые вряд ли можно было бы предсказать заранее. Так, выяснилось, что в случае иммобилизованных наночастиц для

разных реакций наиболее эффективными являются различные носители; в случае свободных наночастиц Cu выявлена чёткая зависимость эффективности реакции от объёма реакционного сосуда. Показано, что возможность аминирования бромбензолов в большей степени зависит от правильного подбора лиганда, чем от добавления йодидов (как можно было ожидать на основе имеющихся литературных данных). Установлено, что возможность многократной эффективной регенерации катализатора на основе свободных наночастиц Cu определяется, опять-таки, правильным подбором лиганда, а также что при арилировании тиофенолов (в отличие от арилирования аминов) лиганд вообще не требуется.

Отдельно надо отметить решающее влияние соединений меди (в особенности – наночастиц Cu) на региоселективность реакции циклизации 2-трифторацетиланилинов с активированными терминальными алкинами, приводящее к образованию 2-алкилидениндолинов с высокими выходами.

Широкое использование в работе физико-химических методов исследования (электронной микроскопии ПЭМ и СЭМ, электронографии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, ИСП-МС) позволило подробно проследить не только за превращениями реагентов, но и за другой стороной процесса – переходом частиц катализатора в раствор, изменениями его структуры и состава. Достигнутая благодаря этому в работе степень понимания происходящего позволяет задать даже такие вопросы, которые без этого не могли бы возникнуть, например – можно ли говорить о наночастицах Cu как о "катализаторе", если в ходе реакции они, как установлено в работе (раздел 3.2.2.3), полностью окисляются до оксидов? Впрочем, тут, безусловно, важнее не формальная терминология – а глубина и тщательность продемонстрированного автором подхода к исследованию превращений катализатора с использованием современных физических методов.

К сказанному можно добавить, что эти методы не только дают лучшее понимание наблюдаемых превращений, но и позволяют решить некоторые чисто практические вопросы – к примеру, установить, что коммерческие образцы наночастиц меди не всегда соответствуют параметрам, заявленным производителями.

Литературный обзор посвящен использованию наночастиц меди и её соединений в реакциях образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, изучаемых в данной работе (реакция Соногаширы, арилирование тиолов, аминов и NH-гетероциклов), и даёт полную и актуальную картину современного состояния дел в этой области.

Есть и ряд замечаний.

- Во всей работе Схемы называются Рисунками.
- Присутствует опечатка в названии работы на титульном листе.
- с. 11, абзац 2: во фразе «*В работах Кассара [5] и Хека [9] арилирование проведено без добавления соли меди, а в работе [7] фактически осуществлен палладиевый катализ в реакции Стефенса-Кастро*» номера ссылок должны быть изменены с [5] на [8] и с [7] на [10].
- с. 67: на Рис. 1 анион-радикал, соответствующий AgH, должен быть также AgH.
- с. 71: в подписи под Табл. 4 вместо «*1,4-дифенилбута-1,3-диена*» должно быть «*1,4-дифенилбута-1,3-диина*».
- с. 136: *4-(Нафтален-2-илтио)бензонитрил* --> *4-(Нафталин-2-илтио)бензонитрил*;
- там же: *4-[(3,4-Хлорфенил)тио]бензонитрил* --> *4-[(3,4-Дихлорфенил)тио]бензонитрил*

- Для целого ряда соединений нумерация в Обсуждении результатов и в Экспериментальной части не совпадает. Так, N-фениламины и N-фенилгетероциклы имеют номера **74-78** и **79-82**, соответственно, в Обсуждении результатов (Рис. 35, с. 105) – но номера **70-74** и **75-78** в Экспериментальной части (с. 145); адамантиланилины – номера **95-109** (Рис. 37) в Обсуждении, но **91-105** – в Эксп. Части; диарилсульфиды – номера **113-124** (Рис. 44) в Обсуждении, но **109-120** – в Эксп. Части; алкилидениндолины – номера **134, 145-154** (Рис. 52) в Обсуждении, но **130, 141-150** – в Эксп. Части.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

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,
ведущий научный сотрудник лаборатории медицинской химии (№ 17),
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

Самет Александр Викторович

05 марта 2026 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 135-13-13, e-mail: sametav@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47,
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Подпись д.х.н., в.н.с. ИОХ РАН А.В. Самета удостоверяю:

Учёный секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

05 марта 2026 г.