

О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы

Патиль Екатерины Дмитриевны

**«Количественный анализ и механизмистическое изучение процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия**

Работа посвящена одной из наиболее актуальных и динамично развивающихся областей современного металлокомплексного катализа – изучению трансформаций и динамической природы *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в условиях практически значимых каталитических реакций тонкого органического синтеза. Тема соответствует специальности 1.4.4 и отражает современные тенденции в катализе, где понимание механизмов на молекулярном уровне является ключевым для разработки эффективных процессов органического синтеза. Работа выполнена на высоком научном уровне и вносит значительный вклад в понимание динамической природы каталитических систем.

Новизна исследования заключается в том, что 1) проведен систематический количественный анализ продуктов H-NHC-, Ph-NHC- и O-NHC-сочетания в условиях реальных каталитических реакций (Мизороки–Хека, Соногаширы, трансферного гидрирования); 2) разработан высокочувствительный метод количественного определения этих продуктов в сложных реакционных смесях с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения и дейтерированных стандартов, включая случаи перекрывания изотопных распределений; 3) установлена четкая зависимость между строением NHC-лиганда (стерический объем, размер цикла) и склонностью к Ph-NHC-сочетанию, что подтверждено как экспериментально, так и методами квантово-химического моделирования; 4) проведено комплексное кинетическое и механизмистическое исследование, выявившее конкурирующие пути трансформации Pd/NHC-комплексов в каталитическом цикле.

Разработанная методика количественного анализа открывает новые возможности для скрининга и оптимизации каталитических систем.

Среди полученных Патиль Е.Д. результатов можно выделить установление роли лигандных эффектов в стабилизации Pd-NHC комплексов. Кроме того, предложена модель механизма образования продукта Ph-NHC-сочетания с барьером активации ~15–20 ккал/моль для ключевой стадии; Показана возможность образования продукта Ph-BIme-сочетания на нескольких участках каталитического цикла реакции Мизороки–Хека с разной

степенью вероятности и обратимое образование продукта H-NHC-сочетания методом квантовохимического моделирования).

Положения, выносимые на защиту, полностью отражают основные научные результаты диссертации и убедительно подкреплены материалами, изложенными в автореферате.

Степень достоверности полученных результатов является высокой, что обеспечивается применением комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования (ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения и др.), корреляцией данных, полученных независимыми методами, а также использованием квантово-химического моделирования для интерпретации экспериментальных данных.

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы данных, в том числе в изданиях с высоким импакт-фактором (Q1), что подтверждает высокий уровень проведенных исследований.

Выводы логично вытекают из содержания работы и адекватно отражают достигнутые научные результаты

По автореферату имеются следующие вопросы и замечания:

1. Исследование сосредоточено на трех классических реакциях (Мизороки–Хека, Соногаширы, трансферное гидрирование). Возникает вопрос, насколько выявленные закономерности универсальны для других важных процессов, катализируемых комплексами Pd/NHC, таких, например, как реакции Сузуки–Мияуры или Негиши. Включение в исследование одной-двух дополнительных реакций с принципиально иным механизмом позволило бы усилить обобщающий характер выводов.
2. Могут ли разработанная автором методология количественного анализа и установленные количественные закономерности трансформации Pd/NHC-комплексов быть использованы для целенаправленного повышения выхода и селективности целевых продуктов в органическом синтезе?

Указанные замечания не снижают научную и практическую ценность полученных результатов и не портят хорошего впечатления о работе.

В целом, диссертационная работа Патиль Е.Д. «Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах» представляет собой законченную научную работу; по объему, критериям актуальности, научной новизны и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 824, в действующей редакции), а ее автор – Патиль

Екатерина Дмитриевна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

14.11.2025

Сабиров Денис Шамилевич,

Доктор химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия, директор Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН).

Почтовый адрес: 450075, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, дом 141.

E-mail: sabirovdsh@mail.ru.

Тел.: +7(347) 284-27-50



Я, Сабиров Денис Шамилевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.092.02, и их дальнейшую обработку.

Подпись Сабирова Д.Ш.

заверяю

Учёный секретарь

ИНК УФИЦ РАН, к.х.н.



Павлова И.Н.