

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Кузнецов Николай Юрьевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории эффективного катализа Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Черепановой Веры Александровны на тему «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
доктор химических наук, старший научный сотрудник
Лаборатории эффективного катализа ФГБУН
Института элементоорганических соединений им. А. Н.
Несмеянова (ИНЭОС РАН)

Подпись д.х.н. Н.Ю. Кузнецова заверяю
к.х.н., Ученый секретарь ИНЭОС РАН



Н.Ю. Кузнецов

Е.Н. Гулакова

22 октября 2025 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертации Черепановой Веры Александровны на тему «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Фамилия, имя, отчество	Кузнецов Николай Юрьевич
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия)
Ученое звание	Нет
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Полное наименование лаборатории / кафедры	Лаборатория эффективного катализа (ЛЭК)
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 977 872-63-75
Адрес электронной почты	nkuznff@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Kuznetsov N.Yu., Maximov A.L., Beletskaya I.P. Novel Technological Paradigm of the Application of Carbon Dioxide as a C1 Synthone in Organic Chemistry: I. Synthesis of Hydroxybenzoic Acids, Methanol, and Formic Acid // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2022. – V. 58, № 12. – P. 1681–1711. 2. Nahaei A., Mandegani Z., Chamyani S., Fereidoon nezhad M., Shahsavari H.R., Kuznetsov N.Yu., Nabavizadeh S.M. Half-Sandwich Cyclometalated RhIII Complexes Bearing Thiolate Ligands: Biomolecular Interactions and In Vitro and In Vivo Evaluations // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61, № 4. – P. 2039–2056. 3. Bulygina L.A., Khrushcheva N.S., Nelyubina Y.V., Dorovatovskii P., Strelkova T.V., Alexeev M.S., Mandegani Z., Nabavizadeh S.M., Kuznetsov N.Yu. Bilateral metallocyclic systems based on palladacycle and piperidine-2,4-dione pharmacophores // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2023. – V. 21, № 11. – P. 2337–2354. 4. Alexeev M.S., Strelkova T.V., Ilyin M.M., Nelyubina Y.V., Besspalov I.A., Medvedev M.G., Khrustalev V.N., Kuznetsov N.Yu. Amine adducts of triallylborane as highly reactive allylborating

Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	agents for Cu(I)-catalyzed allylation of chiral sulfinylimines // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2024. – V. 22, № 23. – P. 4680–4696. 5. Kuznetsov N.Yu., Maximov A.L., Beletskaya I.P. Synthesis of acrylic acid and acrylates from CO₂ and ethylene — the thorny path from dream to reality // Russian Chemical Reviews. – 2024. – V. 93, № 9 – Art. RCR5147 6. Grushevenko E.A., Sokolov S.E., Kholodkov D.N., Arzumanyan A.V., Kuznetsov N.Yu., Nikul'shin P.V., Bazhenov S.D., Volkov A.V., Borisov I.L., Maksimov A.L. Novel polyethylene glycol methyl ether substituted polysiloxane membrane materials with high CO₂ permeability and selectivity // Reactive and Functional Polymers. – 2025. – V. 206. – Art. 106102. 7. Merzliakov D.A., Alexeev M.S., Topchiy M.A., Yakhvarov D.G., Kuznetsov N.Yu., Maximov A.L., Beletskaya I.P. Development of Homogeneous Carboxylation of Phenolates via Kolbe–Schmitt Reaction // Molecules. – 2025. – V. 30, № 1. – Art. 248. 8. Kuznetsov N.Yu., Lyubimov S.E., Cherkasova P.V. et al. A Comparison of Catalytic Activity of Ammonium and Phosphonium Salts in Carboxylation of Epoxides without Lewis Acids // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2025. – V. 61. – P. 1066–1075.
Являетесь ли Вы работником ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где работает соискатель ученой степени или его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-подрядчика, или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ?	Не являюсь

Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя ученой степени опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Лаборатории эффективного катализа
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова Российской
академии наук

22 октября 2025 г.

Подпись д.х.н., с.н.с. Кузнецова Н.Ю. заверяю:
ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Кузнецов Николай Юрьевич

Гулакова Елена Николаевна

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Черепановой Веры Александровны «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Актуальность темы исследования

Наноразмерные катализаторы, нанесенные на подложку, стабилизированные в гомогенной среде, являются важным компонентом современных каталитических систем. Как показывает практика, небольшие ансамбли частиц или даже моноатомные катализаторы из-за своей высочайшей активности несут основную каталитическую нагрузку среди общей массы катализатора, поэтому направленный синтез таких частиц имеет большое практическое значение. В ходе протекания химических реакций, изменений условий синтеза, каталитические системы подвергаются эволюционным изменениям, характер которых может иметь очень сложную многофакторную структуру. Вследствие этого, разработка успешно работающих прогностических моделей, описывающих трансформации наносистем является крайне актуальной задачей.

В тоже время методология изучения наноразмерных систем с использованием комплекса физико-химических методов хорошо отработана и реализуется при наличии соответствующего оборудования. Однако неоднородности и дефектные участки гетерогенных систем требуют подробного анализа поверхности катализатора, генерируя большие объемы информации, затрудняющие получение быстрого, информативного и достоверного ответа. Преодоление этой фундаментальной проблемы для интенсификации исследований и снижения влияния субъективного фактора также является важной задачей.

Научная новизна и практическая ценность исследования

В диссертационной работе Черепановой обнаружен и систематизирован эффект комплексного влияния условий перемешивания магнитными якорьками, находящимися в поле магнитной мешалки, на состав и каталитические свойства углеродного материала при нанесении наночастиц палладия. Наглядно продемонстрировано, что неоднородность воздействия на компоненты гетерогенной системы не усредняется при перемешивании, а создает устойчивое воздействие даже на таких малых устройствах, как магнитные мешалки. Совершенно удивительно, как этот эффект проявляется в ходе получения палладий нанесенных нанотрубок, когда смещение виалы с реагентами на несколько сантиметров, полностью меняет объем и плотность получающихся нанотрубок, демонстрируя силу эффекта. При этом химическая составляющая превращений надежно подтверждена методом ЯМР и методами электронной спектроскопии, описывающих распределение наночастиц.

В ходе настоящего исследования были отработаны методы карбонизации органических материалов (карамели из напитка кола) и их измельчения для увеличения удельной поверхности. В результате, были получены новые углеродные материалы с разным элементным составом, в том числе, допированные фосфором, азотом и серой.

Активность полученных катализаторов с известным составом и распределением наночастиц металлов исследовалась в реакциях палладий катализируемого сочетания. Были найдены катализаторы, проявившие активность, сравнимую с коммерческим катализатором 1% Pd/C, но только при однократном использовании.

Одним из самых важных достижений диссертационной работы стала апробация и внедрение в практику исследования поверхностей гетерогенных каталитических систем методов машинной автоматизированной обработки и распознавания изображений. Наночастицы палладия в этом случае выступают в качестве маркеров с функцией контрастирующих элементов, визуализируя области химической активности и структурные особенности углеродного материала, которые обычными методами трудноразличимы. В частности, визуализации поддаются складки углеродных слоев и «скрытые» дефекты поверхности, которые могут играть важную роль в проявлении каталитической активности. При этом машинная статистика четко различает области хаотичного и упорядоченного расположения наночастиц на поверхности.

Логическим развитием этой методологии машинного анализа явилось исследования состояния катализаторов до и после реакции сочетания. Было установлено, что изначально упорядоченное расположение наночастиц в катализаторе обеспечивает более высокую стабильность каталитической системы, не подвергаясь значительной динамике в отличие от неупорядоченных систем. Это очень важный отличительный маркер, который, безусловно, должен войти в инструментарий оценки различных катализаторов для использования в органическом синтезе.

Оценка содержания и структуры диссертации

Представленная Черепановой В.А. диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к научно-квалификационным работам. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации. Работа соответствует паспорту заявленной специальности 1.4.4 – физическая химия: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурнодинамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация; 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 10. Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства.

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста и состоит из введения, тезисного описания исследования, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы, насчитывающего 236 наименований. Материал включает 10 таблиц, 4 схемы и 27 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, новизна и практическая значимость темы, степень достоверности и апробация результатов, положения выносимые на защиту, личный вклад автора.

Конкретной целью диссертации стало комплексное изучение процессов синтеза, эволюционных изменений и каталитических характеристик катализаторов на основе углеродных материалов с нанесенными наночастицами палладия или меди. Для достижения поставленной цели автором решался **ряд задач**: 1. Изучение путей генерирования наночастиц металлов из растворителей и их нанесения на углеродные носители; 2. Разработка методов N, P и S-допирования углеродных материалов, исследование физико-химических свойств полученной гетерогенной подложки; 3. Проверка каталитической активности гетерогенных катализаторов в реакциях сочетания Сузуки-Мияуры и Мизороки-Хека с определением причинно-следственных изменений исходных характеристик катализаторов; 4. Тестирование алгоритмов автоматизированной обработки изображений полученных электронной микроскопией, включая машинное обучение и нейронные сети; 5. С использованием автоматизированных средств, разработка методики мониторинга изменений характеристик наночастиц на поверхности носителя в различных условиях, включая каталитические реакции; 6. Проведение комплексного физико-химического анализа объектов исследования.

Во **второй части** (литературный обзор) диссертации представлены общие представления о реакциях сочетания и применения гетерогенных носителей катализаторов. Описаны динамические явления, происходящие с наночастицами на гетерогенной подложке и в растворе и их взаимосвязь между собой. Литературные данные дают представления о сложности изучения поведения наночастиц катализатора из-за многофакторного влияния на них. С другой стороны, использование методов электронной микроскопии с атомным разрешением дает новые возможности для получения детального описания поверхностей гетерогенных систем. Приведены основные понятия и примеры применения этих методов в динамических превращениях. Отдельные разделы посвящены методам получения углеродных подложек и гетерогенных катализаторов.

Третья часть представляет собой описание экспериментальных методов, в которой перечислены использованные физико-химические методы анализа, методики приготовления подложек и катализаторов, методики синтеза соединений, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные.

Четвёртая часть (обсуждение результатов) посвящена описанию результатов диссертационного исследования. В этом разделе представлены результаты по изучению синтеза наночастиц в различных растворителях, отработке условий пробоотбора и оптимизации условий синтеза. Исследованию кинетики и морфологии формирования наночастиц и их нанесения на углеродную подложку под действием условий магнитного и механического перемешивания. Синтез допированных фосфором, азотом и серой углеродных материалов из карамелизованных предшественников с последующей их характеристикой комплексом физико-химических методов анализа и нанесением наночастиц катализаторов. Проведению каталитических реакций сочетания ароматических субстратов с определением динамических изменений морфологии частиц в этих каталитических системах. Разработка методов машинного автоматизированного анализа изображений массива микрофотографий для статистической обработки с получением данных по характеристике поверхностей, состава и объемного распределения

наночастиц катализаторов. Разработка параметрических данных машинной параметризации поверхностей. Применение этого метода для выявления динамики изменений при действии различных реагентов.

Содержательная часть диссертации завершается выводами.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях. Основное содержание работы отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных изданиях, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ. Представленные в работе **положения и выводы обоснованы**, подтверждены соответствующим экспериментальным и аналитическим материалом.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. В обсуждении результатов (стр. 58) есть опыт с растворением солей палладия, в частности, PdCl_2 для синтеза наночастиц из раствора. При этом в эксперименте (Методика 2.4.2 экспериментальной части) в 2 мл растворителя помещали 0.01 моль соли PdCl_2 т.е. 1.77 g. Не ошибка ли это?

Кроме того, эта соль совершенно нерастворима ни в одном из растворителей, поэтому возникают вопросы, зачем использовать такое количество и что за частицы палладия вы получили из нерастворимой соли? Вероятно, что таким методом были получены частицы, содержащиеся в самой твердой соли, а не образовавшиеся путем осаждения из раствора. Нужно отметить, что такую особенность палладиевых соединений руководитель диссертантки описал в своих более ранних работах. Почему не использовался метод с более растворимыми соединениями, например, солями тетрахлорпалладата?

2. В таблицах (№ 6 и 7) характеристики углеродных материалов из карамели, в частности, образца ZM наблюдается существенное различие элементного состава полученное методом ЭДС (C, 81.7%; O, 7.9%) и РФЭС (C, 63.75%; O, 21.31%). С чем это связано и почему другие образцы были более однородные? Насколько этот анализ репрезентативен для данного типа материала?

3. Проводился ли физико-химический анализ ЭДС, РФЭС катализатора Pd/ZM из реакции после второго рецикла?

4. В таблице 9, по-видимому, указан выход стильбена, а не его конверсия, как написано. Каким образом определяли выход и использовался ли внутренний стандарт?

5. стр. 89, имеется ссылка на Таблицу 7 на размер частиц углеродного носителя, однако в Таблице 7 размеров частиц носителя нет, поясните.

6. В работе нет убедительных доказательств, что именно допирование играет роль в увеличении каталитической активности. Если вы так считаете, то какой элемент в каком валентном состоянии вносит определяющий вклад в активность катализатора и за счет чего?

7. В тексте перепутаны номера рисунков 18А (стр. 94) и 18Б (стр. 96)

9. Что означают «кольца» на фотографиях визуализируемые наночастицами?

10. Как можно объяснить столь разнородное влияние активных (арилгалогениды) и инертных реагентов (поташ) на процесс миграции наночастиц? Могут ли наблюдаемые эффекты быть следствием каких-то других факторов?

11. стр. 57 не совсем химическая, хотя и монументальная фраза: «исследовано поведение палладиевых прокуроров»

Указанные вопросы и замечания не снижают общей высокой оценки и значимости диссертационного исследования. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Черепановой В.А. можно заявить, что **цель работы достигнута, а задачи решены положительно.**

Заключение

Диссертационная работа Черепановой В.А. «Формирование и динамика металлических наночастиц на углеродных материалах в условиях каталитических реакций кросс-сочетания» по объему, научной новизне, практической значимости, объему проведенных исследований, достоверности полученных результатов полностью удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к диссертациям в соответствии с установленным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции, а её автор заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия."

Доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории эффективного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)



Кузнецов Николай Юрьевич

«12» декабря 2025 г.

Подпись доктора химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории эффективного катализа заверяю,
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
к.х.н.



Е.Н. Гулакова

Адрес: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова 28, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Тел.: 8 (499) 135-64-16

e-mail: nkuznff@ineos.ac.ru