

В диссертационный совет 24.1.092.01 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, Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Куликовской Наталии Сергеевны на тему: «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая 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-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, заведующий лабораторией
ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. Д.С. Перекалин удостоверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.С. Перекалин

к.х.н. Е.Н. Гулакова

20 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Куликовской Наталии Сергеевны
 «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» по специальности 1.4.3 – Органическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Перекалин Дмитрий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.08)
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	ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Отдел металлоорганических соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 (916) 456-24-90
Адрес электронной почты	dsp@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. N. V. Shvydkiy, T. N. Petrushina, D. S. Perekalin. Cyclobutadiene rhodium complexes as catalysts for the synthesis of amides from electron-rich arenes, tosyl azide and CO. <i>ChemCatChem</i>, 2021, <i>13</i>, 2873-2878.</p> <p>2. N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Synthesis of rhodium complexes with chiral diene ligands via diastereoselective coordination and their application in the asymmetric insertion of diazo compounds into E-H bonds. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2021, <i>60</i>, 18712–18720.</p> <p>3. R. A. Pototskiy, M. A. Boym, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Synthesis of ruthenium catalysts with chiral arene ligand derived from natural camphor. <i>Synthesis</i> 2022, <i>54</i>, 4721–4726.</p> <p>4. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic</p>

diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 6709–6712.

5. N. V. Shvydkiy, K. V. Rimskiy, D. S. Perekalin. Cyclobutadiene platinum complex as a new type of precatalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37*, e7008.

6. A. A. Komarova, D. S. Perekalin, Noble metal versus abundant metal catalysts in fine organic synthesis: cost comparison of C–H activation methods. *Organometallics* **2023**, *42*, 1433–1438.

7. A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva, D. S. Perekalin, Rhodium complexes with planar-chiral cyclopentadienyl ligands: synthesis from tert-butylacetylene and catalytic performance in C–H activation of arylhydroxamates. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 17005–17010.

8. T. N. Petrushina, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, N. V. Shvydkiy. Catalytic activity of cyclobutadiene rhodium complexes in hydrosilylation and other transformations of alkynes. *New J. Chem.* **2024**, *48*, 3952–3956.

9. M. A. Boym, R. A. Pototskiy, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Planar-chiral arene ruthenium complexes: synthesis, separation of enantiomers, and application for catalytic C–H activation. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4491–4494.

10. N. M. Ankudinov, A. A. Komarova, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, A. A. Danshina, D. S. Perekalin. Synthesis of chiral boranes via asymmetric insertion of carbenes into B–H bonds catalyzed by the rhodium(I) diene complex. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 8601–8604.

11. N. M. Ankudinov, N. V. Alexeev, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, K. A. Lyssenko, D. S. Perekalin. Catalytic insertion of nitrenes into B–H bonds. *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 6298–6306.

12. A.V. Kolos, Y.V. Nelyubina, M.I. Godovikova, D. S. Perekalin. Synthesis of cyclopentadienyl rhodium catalysts by co-cyclization of two different alkynes. *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202501793.

Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, 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-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

Доктор химических наук, заведующий лабораторией
ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. Д.С. Перекалин удостоверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.С. Перекалин

к.х.н. Е.Н. Гулакова

20 октября 2025 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Куликовской Наталии Сергеевны «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Н.С. Куликовской направлена на решение одной из наиболее сложных проблем катализа – исследование динамического поведения и эволюции систем. Изучение таких «коктейльных» катализаторов, где из единого предшественника формируется множество активных частиц (молекулярные комплексы, кластеры, наночастицы), не имеет общих устоявшихся подходов, поэтому развитие и апробация новых методов – это благородный шаг в новую область за пределы известного. При этом, предметом исследования являются реакции кросс-сочетания, которые крайне востребованы в органическом синтезе, как в лабораторной практике, так и в промышленности. Поэтому поставленная в работе задача является **несомненно новой и актуальной.**

Диссертация построена традиционно и включает обзор литературы, экспериментальную часть, четыре раздела обсуждения результатов, выводы и список литературы. Первый раздел обсуждения посвящен анализу структуры комплекса Pt₂dba₃ различными методами двумерной ЯМР спектроскопии. Во втором разделе проанализированы частицы образующиеся в ходе реакции Мизороки-Хека. В третьем разделе на основе наблюдения Найтовского сдвига в ЯМР спектров замороженных растворов реакционных смесей подтверждено образование палладиевых наночастиц с ковалентно-связанными карбеновыми лигандами в процессах кросс-сочетания. Четвертый раздел посвящен апробации редкого метода электрофоретической ЯМР-спектроскопии (спектроскопии с приложением разности потенциалов) для анализа каталитической реакции.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и обеспечена применением комплекса самых современных физико-химических методов, включая многомерную ЯМР-спектроскопию и ЯМР твердого тела. Также в качестве вспомогательных методов используется масс-спектрометрия, электронная микроскопия и квантово-химические расчеты. Проведен тщательный анализ информации в литературе.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке и апробации методов для исследования динамических каталитических систем, которые могут быть применены в самых разных областях химии.

К несомненным достоинствам работы следует отнести следующее:

1. Разработаны методы для решения очень сложных задач, а именно, для исследования состава «коктейльных» каталитических систем и детектирования органических лигандов, связанных с поверхностью наночастиц.
2. Проведен внимательный сбор и анализ данных, что особенно ярко продемонстрировано на примере исследования возможных конформаций комплекса Pt_2dba_3 и характеристики возможных побочных продуктов в реакции Мизороки-Хека.
3. Несмотря на свою объективную сложность, работа изложена последовательно и ясно, чему в немалой степени способствуют отличные иллюстрации. Все эксперименты проведены и описаны в соответствии со современными стандартами.

Вместе с тем, по работе можно высказать ряд вопросов и замечаний:

1. Несмотря на значительный объем собранных данных, практическая польза полученных результатов для органического синтеза и катализа не отражена в работе в явном виде. Во введении отмечено, что «разработка эффективных катализаторов требует глубокого понимания механизма реакции». Глубокое понимание в работе, безусловно, достигнуто, однако путь от него к «эффективным катализаторам» не обсуждается. Впрочем, возможно, этот реализуется в других работах лаборатории.

2. Из раздела 3.2 остается не ясным, какие именно частицы наиболее активны в изученном каталитическом цикле. Судя по результатам ЯМР-мониторинга и экспериментам с горячим фильтрованием, комплексы с диэтиламиновым лигандом $1z^*$ и $2z^*$, а также наночастицы, обладают сниженной активностью по сравнению с другими гомогенными компонентами системы. Следовало бы сформулировать данный вывод в явном виде и попробовать изучить или перехватить наиболее активные частицы.
3. Некоторые аспекты недостаточно подробно обсуждены или отражены экспериментальной части. В частности, разделе 3.2 одной из ключевых находок является образование диэтиламиновых комплексов $1z^*$ и $2z^*$. Автор пишет, что эти соединения выделены и их спектры полностью расшифрованы. Однако в тексте нет обсуждения механизма образования диэтиламинового лиганда, а в экспериментальной части не приведены методики выделения комплексов и их спектры. Вероятно, эта информация есть соответствующей статье автора, но было бы полезно указать её в диссертации.
4. В разделе 3.3 остается неясным, почему в спектре ЯМР замороженной реакционной смеси вместо непрерывного «плеча» спектра наблюдаются отдельные пики, отнесенные к сигналам ННС-лигандов связанных с наночастицами разного размера (Рисунок 11 в автореферате и Рисунок 44 в диссертации). Является ли это следствием математической обработки спектров или использования какого-либо нормирования на время релаксации?
5. В разделе 3.1 следовало сравнить полученные автором на основе ЯМР данные о строении комплекса Pt_2dba_3 с литературными данными полученными с помощью рентгеноструктурного анализа. Кроме того, лучше было привести дополнительно объемную структуру комплекса, поскольку упрощенное изображение на плоскости трудно для понимания.

Указанные замечания не снижают общей высокой новизны и ценности работы. Результаты исследования опубликованы в четырех статьях в рецензируемых международных журналах, включая наиболее престижный *Angewandte Chemie*. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Работа полностью соответствует специальности 1.4.3. Органическая химия, в частности пунктам 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, 5. Создание новых методов установления структуры молекулы, и 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Таким образом, представленная диссертационная работа по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор Куликовская Наталия Сергеевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

28.11.2025

д.х.н. Перекалин Д. С.

Заведующий лабораторией ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

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

Телефон: +7-499-135-9367; E-mail: dsp@ineos.ac.ru



Подпись Перекалина Д. С. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Е. Н. Гулакова