

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 Панькова Романа Олеговича на тему: «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями» 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

\_\_22 октября 2025 г.

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Панькова Романа Олеговича  
 «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями» 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	<a href="https://ineos.ac.ru/">https://ineos.ac.ru/</a>
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)	<ol style="list-style-type: none"> <li>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>, <b>2021</b>, <i>13</i>, 2873-2878.</li> <li>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> <b>2021</b>, <i>60</i>, 18712–18720.</li> <li>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> <b>2022</b>, <i>54</i>, 4721–4726.</li> </ol>

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 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  
22 октября 2025 г.

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Панькова Романа Олеговича «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия

Диссертационная работа Р.О. Панькова посвящена актуальной проблеме современного катализа – установлению взаимосвязи между строением гетероциклических карбеновых лигандов (NHC) и свойствами их комплексов с никелем, палладием и золотом. В перспективе это исследование направлено на решение фундаментальной задачи рационального дизайна катализаторов, что определяет его **научную актуальность и значимость**.

Диссертация построена традиционно и включает обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Литературный обзор посвящен химии гетероциклических карбенов с электроноакцепторными лигандами, что напрямую относится к основной теме диссертационной работы. Собранный материал хорошо систематизирован, а сам обзор опубликован в авторитетном журнале *Coordination Chemistry Reviews*. Обсуждение собственных результатов автора логично разделено на несколько частей: синтез имидазолиевых солей, синтез карбеновых комплексов, анализ электронных свойств NHC-лигандов и комплексов, анализ геометрии комплексов, и наконец анализ оптических, электрохимических и каталитических свойств. В работе изучены разнообразные аспекты, но при этом она сохраняет идейную целостность.

**Достоверность полученных результатов** не вызывает сомнений и обеспечена применением комплекса самых современных физико-химических методов, включая разнообразную спектроскопию ЯМР, HRMS и PCA. Также использованы оптическая спектроскопия, циклическая вольтамперометрия и квантово-химические расчеты.

К несомненным достоинствам работы следует отнести следующее:

1. Систематический подход и значительный экспериментальный материал. Автором проделана последовательная и кропотливая работа по синтезу и характеристике большого числа новых карбеновых лигандов и их комплексов с никелем, палладием и золотом. Созданная библиотека соединений представляет ценность для дальнейших исследований в области катализа.
2. Разработка полезных синтетических методик. Предложены и оптимизированы методы синтеза имидазолиевых солей - предшественников карбеновых лигандов, которые, несомненно, будут полезны для других ученых.
3. Комплексный характер исследования. Применение взаимно дополняющих методов анализа, включая РСА, оптическую спектроскопию и электрохимию, формирует надежную базу. Полученные экспериментальные данные обладают самостоятельной ценностью, поскольку могут служить основой для анализа, в том числе с применением методов искусственного интеллекта.

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

1. Собранный массив данных не всегда критично проанализирован. Во многих случаях заместители в фенильных группах карбена оказывают слабое или хаотичное влияние на свойства комплексов. Это может быть объективно связано с тем, что фенильные заместители развернуты относительно плоскости гетероцикла, что минимизирует сопряжение и ослабляет электронные эффекты. На мой взгляд, исходя из научной объективности автору следовало озвучить такой вывод.
2. Продолжая предыдущее замечание следует сказать, что иногда автор преувеличивает величину наблюдаемых эффектов. Например, на стр. 21 автореферата указано, что «На основании данных о каталитической активности Au/NHC комплексов можно сделать вывод, что эффект от введения электроноакцепторных заместителей в значительной степени зависит как от природы, так и от положения заместителей (Таблица 15).» В то же время реальные данные Таблицы 15 показывают изменения выхода продукта в диапазоне около 50-70%, что трудно назвать

- значительным. Аналогичная ситуация наблюдается при анализе спектральных данных в Таблицах 11 и 12, где сдвиги максимумов поглощения и люминесценции невелики.
3. Несмотря на наличие объемного и качественного литературного обзора, в основной части диссертации иногда не хватает сравнения собственных результатов с литературой. В частности, автор пишет, что им «Разработаны и оптимизированы методики синтеза ранее недоступных имидазолиевых солей с электроноакцепторными заместителями». Однако из текста работы неясно какие из многочисленных солей не были описаны ранее. В экспериментальной части, согласно современным стандартам, следовало дать ссылки на литературу при описании спектральных характеристик уже известных соединений.
  4. Полученные в работе выходы продуктов в реакции Мизороки-Хека (14-55%) заметно ниже типичных значений, описанных в литературе (90-100%). Этот факт полезно было бы упомянуть и обсудить в диссертации. Автор мог бы исследовать причины этого явления, например, провести мониторинг реакционной смеси, идентифицировать побочные продукты реакции или процессы деактивации катализатора.
  5. Электронные свойства лигандов часто описаны сложным языком. В качестве примера можно привести следующую фразу «Введение атома фтора в о-положение (86) за счет особенно сильно проявляемого именно в о-положении эффекта поля приводит к возникновению локального снижения электронной плотности в области  $\pi$ -сопряжения и повышению химсдвига  $^{77}\text{Se}$  соответствующего селенона до 64 м.д., что указывает на усиление  $\pi$ -акцепторных свойств имидазольного фрагмента». По-видимому, автор хотел сказать, что атом фтора проявляет электроноакцепторный эффект (-I).

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Результаты исследования опубликованы в четырех статьях и одном обзоре в ведущих рецензируемых международных журналах (*Dalton Transactions*, *Chemistry European Journal*, *Coordination Chemistry Reviews*). Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Работа соответствует заявленной специальности 1.4.3. Органическая химия, в частности пунктам 1. Выделение и очистка новых соединений, 4. Развитие

теории химического строения органических соединений, 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 **Паньков Роман Олегович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3 – Органическая химия**.



03.12.2025

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

