

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, Сидоров Алексей Анатольевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Патиль Екатерины Дмитриевны на тему: «Количественный анализ и механизмистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах» 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Д.х.н., проф., г.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН)



А.А. Сидоров



20 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Патель Екатерины Дмитриевны
«Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-
сочетания в палладиевых каталитических системах» по специальности 1.4.4 –
физическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Сидоров Алексей Анатольевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.01)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИОНХ РАН
Занимаемая должность	главный научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119071, Москва, Ленинский проспект д. 31
Веб-сайт	http://igic.ras.ru/
Телефон	+7 495 952 07 87
Адрес электронной почты	sidorov@igic.ras.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Ivanova T.M., Kiskin M. A., Sidorov A.A., Maslakov K. I., Savilov S.V., Eremenko I.L. Electronic Structures of the Palladium(II) Complexes with Redox-Active o-Phenylenediimines // Koordinatsionnaya Khimiya – 2021. – V. 47, No. 10. – P. 635–639. 2. Shmelev M.A., Gogoleva N.V., Ivanov V.K., Kovalev V.V., Razgonyaeva G.A., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Heterometallic Ln(III)–Cd(II) Complexes with Anions of Monocarboxylic Acids: Synthetic Approaches and Analysis of Structures and Photoluminescence Properties // Russian Journal of Coordination

	Chemistry. – 2022. – V. 48, No. 9. – P. 539–556. 3. Levina A.A., Chistyakov A.S., Shmelev M.A., Varaksina E.A., Voronina J.K., Gogoleva N.V., Taydakov I.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Effects of combining fluorinated and non-fluorinated monocarboxylate anions in lanthanide complexes on the structure and photoluminescence properties // new Journal of Chemistry. – 2025. – V. 49, Issue 30. – P. 12959-12970. 4. Bolot'ko A.E., Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Voronina J.K., Varaksina E.A., Gogoleva N.V., Taydakov I.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Luminescence enhancement by mixing carboxylate benzoate–pentafluorobenzoate ligands in polynuclear {Eu₂Zn₂} and {Tb₂Zn₂} complexes // Dalton Transaction. – 2025. – V. 54, Issue 14. – P. 5708-5720. 5. Shmelev M.A., Melnikov S.N., Nikolaevskii S.A., Kiraev S.R., Ananyev I.V., Nelyubina Yu.V., Varaksina E.A., Korshunov V.M., Taydakov I.V., Goloveshkin A.S., Gogoleva N.V., Sidorov A.A., Eremenko I.L., Kiskin M.A. Effect of the Introduction of Zn^{II} and Cd^{II} Ions on Eu^{III} and Tb^{III} Emission in M₂Ln₂ Heterometallic Molecules With 2-Furoic Acid Anions // Applied Organometallic Chemistry. – 2025. – V. 39, Issue 2. – e7836. 6. Malkerova I.P., Kayumova D.B., Yambulatov D.S., Khoroshilov A.V., Sidorov A.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamic Characteristics of Copper(I) Perfluorocyclohexanoate C₆F₁₁COOCu // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2024. – V. 69. – P. 749-754. 7. Shmelev M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Sidorov A.A., Ivanov V.K., Eremenko I.L. Effect of crystallization conditions and position of fluorine substituents on the composition and structure of {CdTb} tetrafluorobenzoate complexes // Russian Chemical Bulletin. – 2024. – V. 73, Issue 2. – P. 348-362. 8. Shmelev M.A., Chistyakov A.S., Razgonyaeva G.A., Kovalev V.V., Voronina J.K., Dolgushin F.M., Gogoleva N.V., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Effect of Non-Covalent
--	--

	Interactions on the 2,4- and 3,5-Dinitrobenzoate Eu-Cd Complex Structures // Crystals. – 2022. – V. 12, Issue 4. – 508. 9. Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A., Nelyubina Y.V., Primakov P.V., Efimov N.N., Babeshkin K.A., Khoroshilov A.V., Maksimov Yu.V., Novichikhin S.V., Zueva E.M., Sidorov A.A., Eremenko I.L. Mono- and tetranuclear Fe(II,III) complexes with primary 1,3-diaminopropane: Synthetic aspects, magnetic properties and thermal behavior // Polyhedron. – 2021. – V. 206. – No 115354. 10. Melnikov S.N., Evstifeev I.S., Nikolaveskii S.A., Ananyev I.V., Varaksina E.A., Taydakov I.V., Goloveshkin A.S., Sidorov A.A., Kiskin M.A., Eremenko I.L. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn_2Ln ($Ln = Eu, Tb$) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions // New Journal of Chemistry. – 2021. – V. 45, Issue 30. – P. 13349-13359.
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	Не являюсь

Министерстве образования науки Российской Федерации?	
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

Д.х.н., проф., г.н.с. Лабораторией химии
координационных полиядерных соединений ФГБУН
Института общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН)



А.А. Сидоров



ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Патиль Екатерины Дмитриевны

«Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4- физическая химия.

Диссертационная работа Патиль Екатерины Дмитриевны посвящена изучению и разработке методологии количественного описания основных путей трансформации и динамической природы *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в условиях практически значимых каталитических реакций тонкого органического синтеза.

Актуальность работы. Металлокомплексный катализ играет важную роль в целом ряде практически значимых процессов органического синтеза. В ходе развития области металлокомплексного катализа в качестве альтернативы фосфиновым лигандам были предложены *N*-гетероциклические карбеновые лиганды (NHC). Исследования последнего десятилетия расширили представления о механизмах реакций, катализируемых карбеновыми комплексами и позволили сформулировать теорию динамического катализа. Эта теория подразумевает трансформацию исходного комплекса под воздействием участников каталитической реакции, которая приводит к высвобождению металла с образованием кластеров и наночастиц, находящихся между собой в динамическом равновесии. Процесс трансформации Pd/NHC-комплекса сопровождается не только образованием металлических частиц, но и образованием продуктов R-NHC-сочетания. Важность изучения процессов R-NHC-сочетания продиктована тем, что органические реакции, катализируемые Pd/NHC-комплексами, могут по-разному протекать на различных каталитических центрах, образующихся из одного предшественника. Несмотря на то, что

процесс R-NHC-сочетания описан в литературе, его количественное исследование оставалось нерешенной задачей, а механизм процесса остается малоизученным. Выявление ключевых факторов, влияющих на скорость и пути трансформации Pd/NHC-комплексов в каталитических системах, позволит добиться желаемой активности и селективности катализаторов в различных каталитических реакциях. Поэтому разработка методологии количественного описания R-NHC-сочетания, несомненно, является актуальной задачей.

Научная новизна заключается в выявлении закономерностей протекания процесса Ph-NHC-сочетания в реакции между Pd/NHC-комплексом и иодбензолом на примере широкого круга NHC-лигандов с различным размером цикла и заместителями при атомах азота. Впервые проведен количественный анализ набора продуктов H-NHC-, Ph-NHC- и O-NHC-сочетания, образующихся при проведении реакций Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования алкинов. Квантовохимическое моделирование показало, что рассчитанные потенциальные барьеры для Ph-NHC-сочетания относительно невысоки, что подтверждает возможность протекания данного процесса в каталитических реакциях.

Практическая значимость. Предложена методика обнаружения и количественного определения продуктов превращения Pd/NHC-комплексов на фоне других компонентов сложной реакционной смеси методом масс-спектрометрии с использованием дейтерированных аналогов определяемых веществ в качестве стандартов.

Достоверность полученных результатов подтверждается публикациями Диссертанта, представлением полученных результатов на научных конференциях и отсутствием противоречий между результатами, полученными разными методами исследования и ранее опубликованными в литературе.

Структура и объем работы. Представленная диссертационная работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включает 45 рисунков, 16 схем, 10 таблиц и 3 уравнения и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 134 источника.

Во **введении** объяснена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** изложен литературный обзор, охватывающий работы, посвященные образованию продуктов R-NHC-сочетания в ходе трансформации NHC комплексов переходных металлов под действием компонентов реакционной смеси.

Во **второй главе** проведено обсуждение основных результатов исследования.

В **третьей главе** представлены методики синтеза, описаны условия проведения каталитических реакций, приведено описание спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , описана процедура проведения количественного анализа методом масс-спектрометрии.

Одной из приоритетных задач диссертационного исследования было определение закономерностей протекания R-NHC-сочетания для комплексов палладия, содержащих NHC-лиганды различной природы. Для решения этой задачи использовался комплексный подход, сочетающий молекулярное моделирование, мониторинги реакций в реальном времени методом масс-спектрометрии и использование электронной микроскопии для анализа наноразмерных соединений палладия.

Были проведены квантовохимические расчеты для реакций с участием комплексов, содержащих семь NHC-лигандов, различающихся размером и насыщенностью цикла, а также заместителями при атомах азота.

Интересной и очень важной особенностью комплексов палладия с карбеновым лигандом, имеющим изопропильные заместители является невозможность размещения четырех лигандов в координационной сфере металла, что приводит к трехкоординационным комплексам, что является причиной их более высоких энергий по сравнению с комплексами с лигандами имеющими метильные или мезитильные заместители. Отмеченные особенности отражены на энергетических профилях реакций.

Экспериментальное исследование процесса образования продукта Ph-NHC-сочетания было проведено методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС).

Поскольку метод ИЭР-МС дает возможность зарегистрировать молекулярные комплексы палладия, растворенные в реакционной смеси, но не позволяет зафиксировать образование палладиевых наночастиц, то их наличие в растворе определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Качественное и количественное определение продуктов R-NHC-сочетания, образующихся в процессе трансформации предшественника катализатора Pd/NHC было проведено на примере реакций Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования дифенилацетилена. В ходе каталитической реакции исходный комплекс трансформируется не только в искомые продукты сочетания. Предварительный анализ реакционных смесей методами спектроскопии ^1H ЯМР и ИЭР-МС показал наличие таких продуктов, но низкая интенсивность соответствующих сигналов в спектрах не всегда позволяла провести их

количественную оценку, поэтому данное диссертационное исследование было сосредоточено на количественном определении преимущественно искомым продуктов.

Диссертант убедительно подтвердил корректность используемого им подхода.

Наиболее детально была изучена реакция Мизороки-Хека. Увеличение значений выхода продукта Ph-NHC-сочетания можно представить рядом $\text{IPr} > \text{IMes} > \text{BIMe}$, в котором прослеживается зависимость выхода продукта от размера заместителя в лиганде.

При изучении реакции Соногаширы было рассмотрено образование продуктов сочетания: H-NHC, Ph-NHC и O-NHC.

Изучение реакции трансферного гидрирования алкинов была исследована на примере получения *цис*-стильбена из дифенилацетилена.

С точки зрения исследования механизмов каталитических процессов важное значение имеет оценка минимального количества комплекса палладия, при котором возможно количественное определение целевых продуктов трансформации. Изучение предела обнаружения продуктов H-NHC, Ph-NHC и O-NHC было проведено на примере комплекса Pd/BIMe (с загрузками 5; 0,5; 0,05 и 0,005 мол.% в условиях реакции Мизороки-Хека).

В целом, полученные результаты показали применимость предлагаемого подхода для решения задач, направленных на количественное определение продуктов трансформации исходного комплекса в реальных каталитических условиях. Однако при загрузке катализатора меньше, чем 0,05 мол.% проведение точного количественного определения не представляется возможным.

Изучение кинетики образования продуктов сочетания H-BIMe, Ph-BIMe и O-BIMe в условиях реакции Мизороки-Хека позволило сделать вывод об успешной применимости предложенной методики количественного определения методом ИЭР-МС для изучения кинетики превращения Pd/NHC-комплексов в различные продукты R-NHC-сочетания.

В рамках исследования трансформации Pd/NHC-комплекса, был проведен расчет полного каталитического цикла реакции Мизороки-Хека. В качестве модельной системы было рассмотрено взаимодействие метилакрилата с иодбензолом в континуальной среде ДМФА. Также были рассчитаны конкурирующие процессы Ph-BIMe- и H-BIMe-сочетания, возможные на некоторых стадиях реакции.

Было показано, что каталитические системы на основе карбеновых комплексов палладия в условиях реакции Мизороки-Хека могут трансформироваться в каталитически активные формы, не содержащие NHC лиганда. Данные превращения конкурируют с целевой реакцией на стадиях внедрения алкена по связи Pd-C и лигандного обмена.

По результатам работы сделаны выводы, которые полностью отражают достижения Диссертанта.

При чтении работы возникли замечания:

1. При выполнении квантовохимических расчетов были установлены структуры исследуемых исходных комплексов палладия и интермедиатов образующихся в процессе каталитического процесса. Такая информация представляет большой интерес и было бы целесообразно привести полный ряд изображений структур и их геометрических характеристик, полученных на основании квантовохимических расчетов.
2. В диссертации на стр. 95, рис. 44 показано равновесие между изомерами комплекса палладия. Для поведения комплексов платины и палладия в растворах это не характерно. Путем последовательности определенных реакций во многих случаях это возможно осуществить, но переход одного изомера в другой обычно протекает при существенной разнице их в устойчивости с количественным переходом в более устойчивую форму. Насколько оправдано на схеме указание равновесия между изомерными формами комплекса 4?
3. В химических процессах достаточно часто можно увидеть примеры синергизма, когда одновременное действие двух факторов оказывается больше суммы их действия в отдельности. Вероятно, это может иметь место в случае одновременного существования в растворе изомерных форм комплекса. Экспериментально это можно было бы оценить, используя смесь двух каталитически активных комплексов палладия.
4. Диссертантом фактически предложена вероятно достаточно универсальная методология экспериментального количественного исследования каталитического процесса. Логично было бы сформулировать вывод об универсальности предлагаемого подхода и о его применимости к другим каталитическим реакциям.
5. В данной работе слова «карбен», «карбеновый лиганд» и «лиганд» часто используются как синонимы, и в большинстве случаев это не затрудняет понимания текста. Однако другие нейтральные молекулы и ионы, связанные с атомом палладия, также являются лигандами, хотя и некарбеновыми. Поэтому использование термина «безлигандный комплекс» не очень удачно. Вероятно, более уместно было бы назвать его «некарбеновым комплексом».
6. Диссертант уделяет некоторое внимание исследованию образования наночастиц палладия, этот же вопрос анализируется и в Литературном обзоре Диссертации.

Вероятно, следовало бы сделать в соответствующем месте Диссертации какой-то вывод о роли образования наночастиц в исследуемых процессах. Или о том, что этой ролью можно пренебречь.

Сделанные замечания не снижают высокой оценки работы, никак не касаются новизны и достоверности полученных результатов.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты работы могут быть использованы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева и в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. – «Физическая химия» в пунктах: 1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация. 8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции. 11. Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.

Таким образом, диссертационная работа Патиля Екатерины Дмитриевны «Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах» по объёму выполненных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, обозначенным в пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции, а её автор, Патиля Екатерина Дмитриевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «Физическая химия».

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Официальный оппонент: главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, профессор, доктор химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

Телефон: 8(495)952-07-87

E-mail: sidorov@igic.ras.ru

Сидоров Алексей Анатольевич

«14» ноября 2025 г.

19991, Москва, Ленинский пр-т, 31. Тел.: 8 (495) 952-07-87
e-mail: sidorov@igic.ras.ru



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Почтовый адрес: 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31

Телефон организации: 8(495)952-07-87

Адрес электронной почты организации: info@igic.ras.ru