

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, Соколов Максим Наильевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

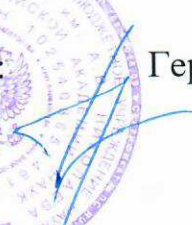
Приложение: сведения об официальном оппоненте

доктор химических наук, заведующий
Лаборатории синтеза комплексных
соединений ФГБУН Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии
наук

Подпись д.х.н., в.н.с. Соколова М.Н. заверяю:
Учёный секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.



Соколов Максим Наильевич



Герасько Ольга Анатольевна

27 ноября 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	Соколов Максим Наильевич
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.01 неорганическая химия)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНХ СО РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Полное наименование лаборатории / кафедры	Лаборатория синтеза комплексных соединений
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, 3.
Веб-сайт	http://niic.nsc.ru/
Телефон	+7 913 897 13 73
Адрес электронной почты	caesar@niic.nsc.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Yudkina A.V., Vokhtantsev I.P., Rychkov D.A., Volchek V.V., Abramov P.A., Sokolov M.N., Zharkov D.O. Platinum Polyoxoniobate: Stability, Cytotoxicity, and Cellular Uptake // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2025. – V. 51, № 2. – P. 693–701. 2. Petyuk M.Y., Rakhmanova M.I., Sadykov E.K., Bagryanskaya I.Y., Sokolov M.N., Brylev K.A., Stass D.V., Artem'ev A.V. High-Efficiency Thermally Activated Delayed Fluorescence of a Copper(I) Complex Based on Octachloro-1,10-Phenanthroline // Journal of Structural Chemistry. – 2023. – V. 64, № 12. – P. 2427–2437. 3. Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Abramov P.A., Mirzaeva I.V., Nadolinny V.A., Lavrov A.N., Kompan'kov N.B., Mikhailov A.A., Fomenko I.S., Novikov A.S., Sokolov M.N., Gushchin A.L. Iridium Complexes with BIAN-Type Ligands: Synthesis, Structure and Redox Chemistry // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – V. 24, № 13. – Art. 10457. 4. Petrov P.A., Filippova E.A., Giniyatullin V.R., Sukhikh T.S., Sheven' D.G., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Reactions of Triangular Molybdenum

Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	and Tungsten Clusters with Tetrabromocatechol // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2023. – V. 49, № 8. – P. 465–470. 5. Kuznetsova A.A., Volchek V.V., Yanshole V.V., Fedorenko A.D., Kompankov N.B., Kokovkin V.V., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N. Coordination of Pt(IV) by {P₈W₄₈} Macrocyclic Inorganic Cavitand: Structural, Solution, and Electrochemical Studies // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61, № 37. – P. 14560–14567. 6. Romashev N.F., Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Sokolov M.N., Gushchin A.L. Synthesis and structure of palladacyclopentadienyl complex with acenaphthene-1,2-diimine ligand // Journal of Structural Chemistry. – 2022. – V. 63, № 8. – P. 1304–1312.
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

27 ноября 2025 г

доктор химических наук, заведующий
Лаборатории синтеза комплексных соединений
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук
Подпись д.х.н., в.н.с. Соколова М.Н. заверяю:
Учёный секретарь ИНХ СО РАН, д.х.н.



Соколов Максим Наильевич
Герасько Ольга Анатольевна

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **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.

Диссертация В.А. Черепановой посвящена изучению процессов трансформации, вымывания и агрегации каталитически активных частиц палладия на углеродных носителях различных типов.

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 27 рисунков, 4 схемы, 10 таблиц. Состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 236 ссылки.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Актуальность темы определяется потребностью в стабильных, эффективных, высоко селективных каталитических системах, соответствующих принципам «зелёной химии» и требованиям экономической и экологической эффективности. При этом существует настоятельная необходимость интеграции экспериментальных методов с алгоритмами машинного обучения для количественного анализа распределения наночастиц, их размеров, упорядоченности с целью формирования массива объективных и достоверных данных. Приходится, однако, констатировать, что несмотря на определенный прогресс в области машинного зрения и анализа больших данных, фундаментальные вопросы, касающиеся механизмов каталитических процессов, такие как роль дефектов подложки в поддержании каталитической активности и механизмы динамических превращений частиц в реальных условиях, остаются недостаточно изученными, в том числе из-за методических ограничений ручной обработки данных. Работа В.А. Черепановой является важным вкладом в решение данной проблематики и является примером комплексного подхода, сочетающего экспериментальные исследования с методами цифровых технологий, для повышения эффективности и воспроизводимости работы катализаторов на основе углеродных материалов.

Литературный обзор диссертации начинается с краткого описания каталитических процессов в реакциях кросс-сочетания. Рассмотрены динамические процессы на поверхности нанесенных катализаторов и методы их изучения. Отдельно рассмотрены углеродные подложки и способы нанесения катализаторов на углеродные подложки. Проанализирован большой объем литературы - около 170 работ, большая часть которых приходится на последнее десятилетие, что подтверждает актуальность выбранной тематики. Литературный обзор завершается выводом о том, что ключевой задачей является преодоление методологического разрыва между макроскопическими каталитическими характеристиками и наноразмерными процессами в системе "наночастицы палладия-углеродная подложка". Диссертант подчеркивает, что отсутствие инструментов количественного анализа динамики нанесенных наночастиц в процессе каталитических реакций не позволяет объяснить и тем более прогнозировать каталитическое поведение конкретных образцов. В частности, нужны новые подходы к характеристике углеродных носителей с тем, чтобы связать распределение дефектов поверхности с каталитической активностью. Таким образом, из литературного обзора логически вытекает поставленная в данной работе фундаментальная научная проблема.

В экспериментальной части содержится описание использованных методов для характеристики образцов. Методы включают в себя сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), просвечивающую электронную микроскопию, темнопольную сканирующую просвечивающую электронную микроскопию, ЯМР, ИСП-АЭС, анализ удельной поверхности по методу Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ), ИК, РФЭС. Описано приготовление катализаторов с различным содержанием палладия на углеродных подложках разного типа. Приведено описание модельных каталитических реакций (Сузуки-Мияуры и Мизороки Хека). Описана процедура компьютерной обработки полученных данных. Верификация алгоритмов машинного обучения проводилась сравнением с ручной разметкой. Статистическая обработка данных по распределению наночастиц (на выборках порядка 100–200 частиц на образец) и воспроизводимые результаты каталитических испытаний обеспечили статистическую значимость результатов.

На первом этапе экспериментальной работы было проведено исследование поведения предшественников палладиевых катализаторов в растворах. Выявлена их временная нестабильность, приводящая к изменению состава растворов и невозпроизводимости результатов. Образование гетерогенной фазы продолжается даже

после удаления видимого осадка, что подчёркивает необходимость контроля временных параметров при приготовлении катализаторов. Особенно интересно, что образование наночастиц происходит не только за счет деградации молекулярных комплексов Pd(0) с дибензилиденацетоном, но также имеет место самовосстановление Pd(II) в ряде растворителей, таких как этанол и тетрагидрофуран. К сожалению, диссертант не рассматривает возможные механизмы для данного процесса. Насколько полно протекают эти реакции? Можно ли подавить самовосстановление и образование наночастиц, если полностью насытить координационную сферу палладия, например, добавлением избытка LiCl?

В разделе 3.1.2 подробно обсуждается влияние растворителей на динамику прекатализаторов, которая оказывается весьма сложной и может вовлекать процессы первоначального осаждения крупных наночастиц и их повторного образования. Для объяснения особенностей эволюции наночастиц в зависимости от природы растворителя в качестве основного фактора рассматривается донорная способность растворителя, в частности, хорошая (на самом деле – умеренная) донорная способность тетрагидрофурана (ТГФ). Тогда возникает вопрос – почему картина радикально иная в диметилформамиде – растворителе с еще более сильной донорной способностью? С одной стороны, важны также те макроскопические характеристики растворителя (вязкость, диэлектрическая проницаемость и др.), которые играют роль в стабилизации коллоидов определенного размера. С другой стороны, шкалы донорной способности растворителей строились, как правило, для комплексов, содержащих металлы в высоких степенях окисления, как правило, жестких кислот Льюиса по классификации Пирсона. Для Pd(0) ТГФ, строго говоря, вовсе не обязан быть «хорошим» лигандом. Напротив, следует учитывать склонность Pd(0) к обратному донированию на пи-акцепторный лиганд, что может приводить к преимущественной сорбции на поверхности наночастиц тех же лигандов dba или даже молекул O₂. В итоге может получаться та самая сложная картина, которая видна из экспериментов. В любом случае заслуга диссертанта заключается в привлечении внимания к этой проблеме и получении набора экспериментальных данных.

В работе уделено внимание разработке методических рекомендаций, обеспечивающих морфологическую идентичность и воспроизводимость характеристик катализаторов. Обращается внимание на стандартизацию условий перемешивания на магнитной мешалке: якоря в виалах, удалённых от центра мешалки, имеют тенденцию

сталкиваться со стенками виал и влиять на размер и морфологию осаждающихся наночастиц за счет передачи механической энергии в энергию поверхности. В качестве комментария можно было бы обратить внимание на возможность обогащения в этих условиях углеродной подложки натрием и кремнием из стекла (у оппонента были случаи, когда в синтезах неожиданно образовывались продукты, включающие в свой состав натрий или кремний из лабораторной посуды).

Следующей (и при этом нетривиальной с точки зрения найденного решения) частью работы явилась разработка нового подхода к синтезу допированных фосфором (точнее – фосфатом) углеродных материалов, причем в качестве дешёвых, стандартизированных и технологичных источников углеродных предложено использовать сладкие газированные напитки (колу). Интересно, что катализаторы на основе материалов из диетической колы оказались наиболее эффективными в реакции Сузуки — Мияуры с деактивированным субстратом. Достигнутая в данной работе конверсия сопоставима с величинами, которые достигаются на коммерческих подложках. Каталитическая активность на подложках, полученных из колы, определяется синергизмом морфологических характеристик носителя (площадь поверхности, распределение дефектов) и наличием допирующих гетероатомов (фосфор, азот, сера), изначально содержащихся в газированном напитке. К сожалению, данный подход не позволяет, по-видимому, проследить отдельно влияние каждого из отмеченных допантов в отдельности на каталитическую активность, хотя это представляло бы определенный интерес. Дело в том, что как следует из данных, полученных диссертантом, фосфор допирует углеродную подложку в виде фосфата (который должен стабилизировать Pd(II) , но не Pd(0)). В тоже время азот и сера находятся в восстановленном состоянии и способны координировать как Pd(II) , так и Pd(0) .

В ходе выполнения работы диссертант столкнулся с проблемой, которая заключалась в том, что электронная микроскопия дает большой массив данных, ручная обработка которых чрезвычайно трудоёмка. Эта проблема была решена путем автоматизации анализа нанесённых катализаторов. Была создана база данных СЭМ-изображений, содержащая 1000 микрофотографий углеродных подложек с наночастицами палладия. База была затем использована для разработки алгоритмов машинного обучения, направленных на автоматизацию анализа морфологии катализаторов. Точность такого анализа в большинстве случаев превосходит ручной

анализ, особенно для поверхностей с выраженными дефектами и упорядоченными структурами. Для количественного анализа распределения наночастиц был выбран метод экспоненциальной аппроксимации (из шести различных испробованных подходов), поскольку он обеспечивает наилучшую точность. В итоге была найдена корреляция между степенью упорядоченности и стабильностью катализатора: катализаторы на носителях с упорядоченным распределением частиц сохраняют наночастицы на поверхности после реакций кросс-сочетания, а на носителях с неупорядоченным распределением происходили процессы растворения и агломерации.

Подводя итог анализу проделанной диссертантом работы, можно заключить, что предложенная методология обеспечивает качественно новый уровень точности и воспроизводимости в изучении каталитических систем. В этом принципиальная научная и методическая новизна работы. Результаты исследования имеют прикладное значение для разработки и оптимизации катализаторов на основе углеродных носителей.

По тексту диссертации есть несколько небольших замечаний. На стр. 60 выражение «остаются молекулярные кристаллы в растворе» содержит внутреннее противоречие; лучше написать, что в системе сохраняются микрокристаллы (или кристаллиты) молекулярного комплекса. В подписи к рисунку 7 (стр. 62) следует сделать пояснение, что означает синяя часть столбика, а что – коричневая (это можно понять, лишь вчитавшись в сам текст, но лучше дать в виде подписи для облегчения восприятия).

Положительное впечатление производит хороший академический стиль изложения, достаточное количество иллюстраций и схем и практически полное отсутствие опечаток. Лишь на стр. 76 (9 строка снизу) следует заменить «опробировано» на «апробировано». На стр. 93 (4 строка снизу) непонятно, к чему относится выражение «полученные экспериментальные». На стр. 96 непонятен смысл фразы «Так как хаотичное распределение является более часто встречаемым в каталитической практике, второй набор данных состоит из меньшего количества изображений» - разве не логично было бы ожидать, наоборот, большего количества изображений для этого чаще встречающегося случая?

Все высказанные замечания не снижают положительного впечатления от высокого уровня работы диссертанта. Все полученные в диссертационной работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. По материалам исследования опубликовано 5 статей (все – в журналах первой четверти), а

также 8 тезисов докладов на всероссийских, региональных и международных научных конференциях.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация Черепановой Веры Александровны соответствует специальности 1.4.4 – физическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции).

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Отзыв составил:

Г.н.с. ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
д.х.н., проф. РАН Соколов Максим Наильевич

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7 (383) 330-9490

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

01 декабря 2025 г.



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
УЧ. СЕКРЕТАРЬ ИНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"01" 12 2025