

Министерство науки и
высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)

603137 г. Н. Новгород
ул. Тропинина, 49
телефон (831) 462-77-09
тел/факс (831) 462-74-97
e-mail: office@iomc.ras.ru
ОКПО 02698341 ОГРН 1025203569599
ИНН/КПП 5261012465/526101001

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.02 при Федеральном
государственном бюджетном
учреждении науки Институте
органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
член-корр. РАН Лapidусу А.Л.

09.10.2025 № 1215-05-9311/336

на № _____ от _____

Уважаемый Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Патиль Екатерины Дмитриевны на тему: «Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

Сведения, необходимые для размещения информации о ведущей организации на сайте ИОХ РАН, прилагаются.

Заместитель директора по научной работе
чл.-корр. РАН



Пискунов А.В.

0012895

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru
Телефон	+7 (831) 462-7709
Адрес электронной почты	office@iomc.ras.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Koptseva T.S., Skatova A.A., Moskalev M.V., Rumyantsev R.V., Fedushkin I.L. Hydro-coupling of isocyanates promoted by 1,2-bis(arylimino)acenaphthene aluminum hydrides // Dalton Transactions. – 2024. – V. 53, Issue 42. – P. 17308-17312.
2. Bazyakina N.L., Skatova A.A., Baranov E.V., Fedushkin I.L. Alkali metal reduction of 1,3,2-diazagallol-2-ylidene radical derived from acenaphthene-1,2-diimine // Mendeleev Communications. – 2025. – V. 35, Issue 4. – P. 424–426.
3. Lukina D.A., Skatova A.A., Kozlova E.A., Fedushkin I.L. Ytterbium Complexes with Redox-Active *N,N*-Chelating Ligands // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93. – P. S782–S787.
4. Dodonov V.A., Sokolov V.G., Baranov E.V., Skatova A.A., Xu W., Zhao Y., Yang X.-J., Fedushkin I.L. Reactivity of Transition Metal Gallylene Complexes Toward Substrates with Multiple Carbon–Element Bonds // Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 61, Issue 38. – P. 14962–14972.
5. Arsenyeva K.V., Piskunov A.V. Heterocyclic heavy analogues of

carbenes: structure and chemical properties. Review // Journal of Structural Chemistry. – 2023. – V. 64. – P. – 1-45.

6. Kazakov G.G., Druzhkov N.O., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Starikov A.G., Piskunov A.V., Cherkasov V.K. The reactivity of N-heterocyclic diphosphenes towards iron triad carbonyls // New Journal of Chemistry. – 2023. – V. 47, Issue 12. – P. 5953-5960.

7. Ershova I.V., Cherkasov V.K., Piskunov A.V. [4,6-Di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*o*-Amidophenolato][4,6-Di-*tert*-butyl-*N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*o*-Iminobenzosemiquinolato](2,2'-Bipyridyl)Indium(III) // Molbank. – 2023. – V. 2023(2) – M1660.

8. Maleeva A.V., Trofimova O. Yu., Yakushev I.A., Aysin R.R., Piskunov A.V. Heteroleptic Zinc Catecholate Complexes with N-Donor Ligands // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2023. – V. 49. – P. 420–428.

9. Rumyantseva R.V., Katkova M. A., Zabrodina G.S., Fukina G.K., Ketkov S.Yu. Structural Characterization of Polynuclear Copper-Calcium Metallamacrocyclic Complexes // Russian Journal of General Chemistry. – 2023. – V. 93, Suppl. 3. – P. S748–S756.

10. Novák P., Erben M., Jambor R., Hejda M., Růžicka A., Rychagova E., Ketkov S., Dostál L. The reactivity of antimony and bismuth *N,C,N*-pincer compounds toward $K[BEt_3H]$ – the formation of heterocyclic compounds vs. element–element bonds vs. stable terminal Sb–H bonds // Dalton Transactions. – 2023. – V. 52, Issue 1. – P. 218-227.

Зам. директора по научной работе ИМХ РАН
чл.-корр. РАН



Пискунов А.В.

Адрес: ул. Тропинина, 49, г. Нижний Новгород
Телефон: +7 (831) 462-7709

Электронная почта: office@iomc.ras.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
д.х.н., академик РАН



И.Л. Федюшкин

«10» ноября 2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Патиль Екатерины Дмитриевны
«Количественный анализ и механизмистическое исследование процессов R-
NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах», представленной
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.4 — Физическая химия

В последние годы в области металлокомплексного катализа активно развиваются исследования, направленные на разработку и дизайн новых палладиевых каталитических систем, эффективно работающих в различных практически значимых реакциях, которые имеют широчайший спектр применений в тонком органическом синтезе для получения новых материалов, лекарств, а также сложных природных соединений. Разработка таких каталитических систем невозможна без глубокого понимания сложных процессов, происходящих в условиях катализа между всеми участниками превращений. Исследования последних лет показали, что в условиях реакций, катализируемых комплексами палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC), происходит трансформация исходного комплекса с образованием как металлических частиц (кластеры, наночастицы), так и продуктов R-NHC сочетания. При этом различные реакции протекают на разных каталитических центрах в случае одного и того же используемого катализатора. Поэтому исследование путей трансформации Pd/NHC комплексов в условиях конкретных практически значимых каталитических реакций, несомненно, является **актуальной задачей**, решаемой Патиль Екатериной Дмитриевной в диссертационной работе.

Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста и содержит Введение, три главы (обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключение и выводы, а также список цитируемой литературы, включающий 134 наименования.

Во **Введении** автором обоснована актуальность темы, сформулирована цель исследования и основные положения, выносимые на защиту, обозначена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Обзор литературы достаточно полный, занимает почти половину объёма диссертации, написан хорошим литературным языком, логично построен и четко изложен без излишних пространных рассуждений. Обзор посвящен отражению эволюции представлений о природе каталитических центров в металлокомплексном катализе от молекулярного комплекса до «коктейля частиц» и «коктейля катализаторов» в реакциях с участием NHC-комплексов палладия. При этом определяющим фактором протекания реакций по тому или иному механизму является трансформация металлокомплекса в присутствии участников реакции в различные интермедиаты и продукты, их выделение и идентификация. Отсюда была сформулирована **цель диссертационной работы**, состоящая в исследовании основных путей трансформации, а также динамической природы N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия в условиях практически значимых каталитических реакций, таких как реакция Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферное гидрирование алкинов. При этом важным нововведением было количественное определение компонентов реакционных смесей (т. наз. продуктов R-NHC-сочетания) с использованием комплексного подхода, представляющего собой совокупность высокочувствительного метода масс-спектрометрии высокого разрешения, ЯМР-спектроскопии, микроскопии, а также квантово-химическое моделирование.

В **Главе 2 (Обсуждение результатов)** автор описывает собственные результаты, полученные при исследовании процессов превращения комплексов палладия Pd/NHC в условиях некоторых каталитических реакций с применением комплексного экспериментально-механистического подхода.

Расчетными методами на примере модельной стехиометрической реакции окислительного присоединения иодбензола к комплексам NHC-Pd-ДМФА с семью различными NHC-лигандами с последующим восстановительным элиминированием Ph-NHC (ключевые стадии в реакциях кросс-сочетания и Мизороки-Хека) показано, что в условиях реакции комплексы Pd/NHC трансформируются с образованием продуктов Ph-NHC- и H-NHC-сочетания, а также наночастиц палладия со средним размером 2,5–3 нм. Во всех случаях образование продуктов Ph-NHC-сочетания является одним из предпочтительных процессов вне зависимости от строения карбенового лиганда (размер цикла, его насыщенность, заместители). Процесс более выгоден для лигандов со стерически объемными заместителями и менее предпочтителен для ненасыщенных NHC. При этом результаты квантовохимических расчетов об образовании и устойчивости тех или иных продуктов, выполненные с применением метода теории функционала плотности, были подтверждены экспериментально: образование молекулярных комплексов в растворе – методами масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР-МС) и ЯМР спектроскопии; наличие и состав коллоидных частиц палладия – методами электронной микроскопии.

Замечательным результатом работы явилось проведенное впервые количественное определение продуктов R-NHC-сочетания (Ph-NHC-, H-NHC-, O-NHC-сочетание) в условиях модельных каталитических реакций Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферного гидрирования дифенилацетилена методами ИЭР-МС и спектроскопии ЯМР в сравнении. Было показано, что основным продуктом трансформации в реакции Мизороки-Хека является продукт Ph-NHC-сочетания, в реакции Соногаширы – продукты H-NHC- и Ph-NHC-сочетания, а в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена – продукт O-NHC-сочетания. При этом была доказана применимость разработанного в диссертации подхода для решения задач, направленных на количественное определение продуктов трансформации исходного Pd-комплекса в реальных каталитических условиях. Для реакции Мизороки-Хека был определен предел возможности обнаружения продуктов при загрузке катализатора не менее 0,05 мол.%. Разработанный метод проведения количественного анализа чрезвычайно важен, поскольку позволяет оценить вклад различных путей трансформации комплексов в

целевой процесс и предоставляет ценные данные для изучения взаимосвязи «структура лиганда – стабильность комплекса – каталитическая активность». Это определяет **практическую значимость** проведенных исследований.

Проведенный расчет полного каталитического цикла реакции Мизороки-Хека для метилакрилата и иодбензола в присутствии комплекса Pd/BIMe методом функционала плотности DFT показал, что в условиях реакции с целевым превращением интермедиатов конкурирует элиминирование BIMe-лиганда из координационной сферы металла с образованием продуктов Ph-BIMe- и H-BIMe-сочетания, причем образование последнего обратимо.

В **третьей главе** представлены методики эксперимента, в том числе описаны условия проведения каталитических реакций, приведено описание спектральных характеристик продуктов и интермедиатов, а также описана процедура проведения количественного анализа методом масс-спектрометрии.

Новизна исследования заключалась в разработке метода *количественной* оценки продуктов R-NHC-сочетания в реакционных смесях для более глубокого понимания механизма реакций, а также факторов, влияющих на активность Pd-катализаторов. Автором впервые проведен количественный анализ набора продуктов H-NHC-, Ph-NHC- и O-NHC-сочетания, образующихся в условиях таких практически значимых реакций, как реакция Мизороки-Хека, Соногаширы и трансферное гидрирование алкинов.

Достоверность результатов исследования обеспечивается высоким уровнем проведенных исследований с использованием надежных компьютерных программ, высокоточных экспериментальных методов в совокупности (спектроскопия ^1H и ^{13}C ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электрораспылением, электронная микроскопия), а также отсутствием противоречий с ранее опубликованными работами по данной тематике.

Предложенный в диссертации комплексный подход к изучению процессов трансформации комплексов палладия в условиях каталитических превращений, состоящий в квантовохимическом

моделировании процессов в совокупности с экспериментальными методами, включая количественное определение компонентов реакционной смеси, позволяет говорить о высокой **научной значимости** результатов проведенных исследований, что подтверждается публикациями в авторитетных международных журналах, в том числе первого квартиля (*Inorganic Chemistry Frontiers*, *Inorganic Chemistry*).

Научные положения, выносимые на защиту, полностью отражают результаты исследования. Диссертация грамотно написана и качественно оформлена, однако имеются некоторые замечания и вопросы:

- 1) на с. 64 отмечено, что по результатам квантовохимического моделирования в ряду комплексов палладия с различными карбеновыми лигандами «Меньшую энергию координации и, соответственно, меньшие потенциальные барьеры реакции окислительного присоединения (иодбензола) имеют структуры с ненасыщенными лигандами IMe и BIme». Есть ли какие-либо предположения, почему?
- 2) на с. 81 в разделе 2.2.2.3 написано, что «Корректность результатов, полученных методом ИЭР-МС, была подтверждена методом спектроскопии ^1H ЯМР...», что не очень хорошо согласуется с данными Таблицы 8 (с. 84). Так, не понятно, почему в некоторых случаях идентификация продукта методом спектроскопии ЯМР возможна, когда его выход составляет 4 %, а в некоторых нет, даже когда, по данным ИЭР-МС, он равен 10 %? На наш взгляд, это не позволяет рассматривать метод ЯМР в данном случае как верифицирующий. К тому же, разница в выходах в 12 % (та же Табл. 8) не может говорить о «хорошей корреляции» (с. 86) определения выходов методами спектроскопии ЯМР и ИЭР-МС;
- 3) есть ли какие-либо предположения, почему выход продуктов сочетания H-BIme (**10a**) и Ph-BIme (**11a**) (Табл. 9, с. 87) изменяется не монотонно с концентрацией катализатора?
- 4) с. 89, рис. 42. Чем обусловлен значительный разброс данных выход/время для накопления продукта Ph-сочетания по сравнению с данными для продуктов H- и O-сочетания при использовании одного и того же метода определения конверсии? И существует ли реально «загиб» на начальных стадиях зеленого графика с учетом разброса на желтом и красном?

5) в тексте диссертации нет сведений о том, что понимает автор под энергией, изменения которой описаны в разделах 2.1 и 2.5 – электронную энергию, энтальпию или энергию Гиббса?

6) информацию о квантово-химических расчетах, результаты которых обсуждаются в диссертации (разделы 2.1, 2.5), нельзя назвать достаточно полной (Какой пакет программ использован для расчетов? Как учитывалось влияние среды при исследовании реакции R-NHC-сочетания для комплексов Pd/NHC (рис. 31?));

7) на осях ординат энергетических схем реакций (рис. 31, 43) следовало бы привести шкалу численных значений.

Приведенные замечания несущественны. Они не затрагивают ни сути диссертации, ни положений, выносимых на защиту. Диссертационное исследование представляет собой законченную научно-квалификационную работу, а полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия (область исследований: расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции). Достоверность, новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Автореферат отражает содержание диссертации.

Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых научными коллективами НИОХ СО РАН, ИОНХ РАН, ИМХ РАН, ИОФХ КазНЦ РАН, МГУ, СПбГУ.

Таким образом, диссертационная работа Патиль Е.Д. «Количественный анализ и механистическое исследование процессов R-NHC-сочетания в палладиевых каталитических системах» удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции (пункты 9-11, 13, 14), а ее автор, Патиль Екатерина Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 — Физическая химия.

Отзыв на диссертацию Патиль Е.Д. заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 12 от 23 октября 2025 года).

Отзыв подготовила:

ведущий научный сотрудник,
заведующая Лабораторией
лиганд-промотируемых реакций,
доктор химических наук,
профессор РАН

Александра Анатольевна Скатова

6 ноября 2025 г.

Тел.: +79202982769, e-mail: skatova@iomc.ras.ru

603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

«Подпись А.А. Скатовой заверяю»
ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова