

Председателю совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук,
на соискание ученой степени
доктора наук 24.1.092.01,
созданного на базе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н. Д. Зелинского Российской
академии наук
Академику РАН
Егорову Михаилу Петровичу
119991, г. Москва,
Ленинский проспект, 47

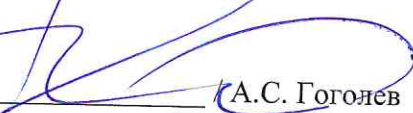
СОГЛАСИЕ
ведущей организации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» даёт согласие выступить в качестве ведущей организации и представить отзыв на диссертационную работу Куликовской Наталии Сергеевны на тему: «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

д.х.н., профессор ИШХБМТ


/ П.С. Постников

Проректор по науке и стратегическим проектам ТПУ,
к.ф.-м.н.


/ А.С. Гоголев



Сведения о ведущей организации

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по диссертации Куликовской Наталии Сергеевны на тему «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО НИ ТПУ
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30
Телефон	+7 (3822) 60-63-33
Адрес электронной почты	tpu@tpu.ru
Руководитель организации	И.о. ректора Сухих Леонид Григорьевич, доктор физико-математических наук
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Гоголев Алексей Сергеевич, проректор по науке и стратегическим проектам, кандидат физико-математических наук
Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Постников Павел Сергеевич, д.х.н., профессор ИШХБМТ Воткина Дарья Евгеньевна, к.х.н., доцент ИШХБМТ
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"> 1. Darya Votkina, Pavel Petunin, Elena Miliutina, Andrii Trelin, Oleksiy Lyutakov, Vaclav Svorcik, Gérard Audran, Jeffrey Havot, Rashid Valiev, Lenara I. Valiulina, Jean-Patrick Joly, Yusuke Yamauchi, Junais Habeeb Mokkath, Joel Henzie, Olga Guselnikova, Sylvain R. A. Marque, and Pavel Postnikov, Uncovering the role of chemical and electronic structure in plasmonic catalysis – the case of homolysis of alkoxyamines//<i>ACS Catalysis</i>. – 2023, – 13. – 5, 2822-2833. 2. Polina Bainova, Jean-Patrick Joly, Marie Urbanova, Daria Votkina, Mariia Erzina, Barbora Vokata, Andrii Trelin, Premysl Fitl, Gérard Audran, Nicolas Vanthuyne, Jaromír Vinklerek, Václav Svorcik, Pavel Postnikov, Sylvain R. A. Marque, and Oleksiy Lyutakov Plasmon-Assisted 	

- Chemistry Using Chiral Gold Helicoids: Toward Asymmetric Organic Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2023. – 13. – 19, 12859-12867.
3. Daria Votkina, Andrii Trelin, Viktor Semin, Oleksiy Lyutakov, Vaclav Svorcik, Pavel Petunin, Gérard Audran, Sylvain R. A. Marque, Olga Guselnikova and Pavel Postnikov Size-dependent plasmonic activity of AuNPs for the rational design of catalysts for organic reactions // *Catalysis Science & Technology*. – 2024. – T. 14. – №. 13. – C. 3707-3718.
 4. Alina Gorbunova, Daria E. Votkina, Oleg Semyonov, Dmitry Kogolev, Jean-Patrick Joly, Sylvain R. A. Marque, Junais Habeeb Mokka, Soniya Gahlawat, Markus Valtiner, Odile Chevalier, Pavel S. Postnikov, Olga Guselnikova Revising Model Reactions in Plasmonic Chemistry: From Nitrothiophenol Coupling to Alkoxyamine Homolysis // *ACS Catalysis*. – 2025. – T. 15. – C. 11163-11176.
 5. Elizaveta V. Knyazeva, Natalia S. Soldatova, Pavel A. Abramov, Daniil M. Ivanov, Julia V. Burykina, Amirbek D. Radzhabov, Mekhman S. Yusubov, Giuseppe Resnati, Vadim Yu. Kukushkin, Pavel S. Postnikov Strategic Synthesis and Supramolecular Organization of Arylenebis (aryliodonium) Salts // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2025. – T. 90. – №44. – C. 15542-15554.
 6. Sofia I Presnukhina, Svetlana O Baykova, Elizaveta A Chukanova, Nadezhda M Metalnikova, Sergey V Baykov, Natalia S Soldatova, Pavel S Postnikov, Vadim P Boyarskiy Copper-catalyzed N-arylation of 1, 2, 4-oxadiazin-5 (6 H)-ones by diaryliodonium salts // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2025. – T. 23. – №. 17. – C. 4217-4225.
 7. Igor A Zayakin, Pavel V Petunin, Pavel S Postnikov, Alexey A Dmitriev, Nina P Gritsan, Pavel Dorovatovskii, Alexander Korlyukov, Matvey V Fedin, Artem S Bogomyakov, Anna Ya Akyeva, Roman A Novikov, Pavel G Shangin, Mikhail A Syroeshkin, Julia V Burykina, Evgeny V Tretyakov Toward new horizons in verdazyl-nitroxide high-spin systems: thermally robust tetradical with quintet ground state // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – T. 146. – №. 19. – C. 13666-13675.
 8. A Kushnarenko, A Zabelina, O Guselnikova, E Miliutina, B Vokatá, D Zabelin, V Burtsev, R Valiev, Z Kolska, M Paidar, V Sykora, P Postnikov, V Svorcik, O Lyutakov Merging gold plasmonic nanoparticles and l-proline inside a MOF for plasmon-induced visible light chiral organocatalysis at low temperature // *Nanoscale*. – 2024. – T. 16. – №. 10. – C. 5313-5322.
 9. Yulia A Vlasenko, Thomas J Kuczmera, Nikita S Antonkin, Rashid R Valiev, Pavel S Postnikov, Boris J Nachtsheim Site Selective Concerted Nucleophilic Aromatic Substitutions of Azole-Ligated Diaryliodonium Salts // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2023. – T. 365. – №. 4. – C. 535-543.
 10. Amirbek D Radzhabov, Natalia S Soldatova, Daniil M Ivanov, Mekhman S Yusubov, Vadim Yu Kukushkin, Pavel S Postnikov Metal-free and atom-efficient protocol for diarylation of selenocyanate by diaryliodonium salts // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2023. – T. 21. – №. 33. – C. 6743-6749.
 11. Natalia S Soldatova, Artem V Semenov, Kirill K Geyl, Sergey V Baykov, Anton A Shetnev, Anna S Konstantinova, Mikhail M Korsakov, Mekhman S Yusubov, Pavel S Postnikov Copper-Catalyzed Selective N-Arylation of Oxadiazolones by Diaryliodonium Salts // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2021. – T. 363. – №. 14. – C. 3566-3576.
 12. Olga Guselnikova, Jiří Váňa, Linh Trinh Phuong, Illia Panov, Lubomír Rulíšek, Andrii Trelin, Pavel Postnikov, Václav Švorčík, Erik Andris, Oleksiy Lyutakov Plasmon-assisted click chemistry at low temperature: an inverse temperature effect on the reaction rate // *Chemical science*. – 2021. – T. 12. – №. 15. – C. 5591-5598.

И.о. ученого секретаря ТПУ



Новикова В.Д.



«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и стратегическим проектам федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Кандидат физико-математических наук
Гоголев Алексей Сергеевич
27.11.2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию
Куликовской Наталии Сергеевны

на тему «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃», представленную на соискание степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки)

В настоящее время развитие химической промышленности и в целом химии неразрывно связано с разработкой и исследованием каталитических систем. Помимо задач, связанных с дизайном и получением новых катализаторов существует острая потребность в глубоком понимании механизмов их действия. Особая роль в данных процессах отводится природе активных центров, изменение структуры и химического состава которых позволяет достичь максимальной эффективности процессов. На фоне существующего многообразия каталитических систем наибольший научный интерес, несомненно, вызывают комплексы переходных металлов, в частности платины и палладия, исследования активности которых интенсивно ведется в лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Диссертационное исследование Куликовской Н.С. является закономерным развитием идей классической научной школы академика РАН В.П. Ананикова по изучению динамических наноразмерных каталитических систем. В качестве основных объектов для исследования соискатель выбрал малоизученные с точки зрения формирования динамических систем комплексы Pd/NHC и Pt₂dba₃. Ключевой особенностью этих соединений является их высокая каталитическая активность в реакциях формирования новых связей C-C и C-гетероатом, что делает их широко применимыми в синтетической химии. Очевидно, что детальное изучение данных систем является актуальным. В своей работе автор сконцентрировался, в первую очередь, на определении пространственных

структур комплексов, активных центров и их трансформации в ходе реакции, а также на разработке новых подходов к исследованию таких динамических систем. Стоит отметить, что актуальность поставленной цели и задач исследования была в полной мере обоснована в рамках хорошо структурированного литературного обзора, описывающего современное состояние исследований в области химии динамических каталитических систем, а также анализу методов исследования данных систем с помощью электронной микроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

В рамках данной диссертационной работы автором проведен ряд экспериментальных исследований, начинающихся с установления пространственной структуры комплекса Pt_2dba_3 в растворе. Автором показано, что комплексы Pt_2dba_3 имеют динамическую природу. Полученные знания стали фундаментом для дальнейшего изучения природы активности каталитической системы «коктейльного» типа в случае использования комплекса Pd/NHC в реакции Мизороки-Хека. В рамках проведенных исследований диссертантом внесен существенный вклад в развитие метода ядерного магнитного резонанса для изучения состава сложных реакционных смесей, содержащих функционализированные металлические наночастицы. Так, было продемонстрировано, что в реакциях Мизороки-Хека комплексы Pd/NHC образуют NHC-функционализированные каталитически активные наночастицы Pd, а образование новой ковалентной связи C(NHC)-Pd в данных соединениях было подтверждено наличием Найтовского сдвига в спектре замороженной реакционной смеси. Кроме этого, соискатель показал применимость электрофоретической ЯМР-спектроскопии для идентификации ионных соединений в ходе химических трансформаций комплексов Pd/NHC.

Особого упоминания заслуживает глубина проработки вопроса и поставленных задач. Автор активно использует методологический аппарат современной органической химии для анализа полученных результатов, приводит всеобъемлющие экспериментальные доказательства образования динамических систем. Широкое использование современной методологии доказательства структур каталитического «коктейля» является одной из сильных сторон предлагаемой диссертации.

Научная новизна и практическая значимость исследований не вызывают сомнений. Автором проведено тщательное изучение трансформаций каталитических активных центров, протекающих непосредственно в системе реакций Мизороки-Хека, Бахвальда-Хартвига, Сузуки-Мияуры – главных инструментов в создании новых связей. В рамках данных исследований разработан подход идентификации состава каталитического «коктейля» методом спектроскопии ЯМР твердого тела и электрофоретической спектроскопией ЯМР. Не менее важной частью работы является определение пространственной структуры комплекса Pt_2dba_3 : данное соединение представляет собой димерный комплекс Pt_2 , вокруг которого координированы три лиганда dba, имеющие *s-cis,s-trans*, *s-trans,s-cis* и *s-trans,s-trans* конформации.

Тем не менее при прочтении работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Литературный обзор диссертации является крайне подробным и детальным описанием современного состояния исследований по проблематике диссертации. Однако, его объем можно было несколько сократить, убрав классическое описание принципов ЯМР спектроскопии, которые могут быть найдены в классической литературе.

2. В экспериментальной части диссертации отсутствует информация о подготовке дейтерированных растворителей к проведению эксперимента. Проводились ли операции их осушки или очистки? Наличие микропримесей в растворителях способно повлиять на структуру наблюдаемых интермедиатов комплексных систем.

3. В целом, автор уделяет недостаточно внимания исследованию структуры референсных наночастиц с помощью спектроскопических и микроскопических методов. Как объекты сравнения, данные материалы должны быть охарактеризованы на более высоком уровне, чем объекты исследования.

4. Подтверждали ли другими физико-химическими методами образование наночастиц, функционализированных ННС, в частности, их размер?

5. Дизайн эксперимента, подразумевающий анализ размера наночастиц, предполагает оценку только хорошо солубилизированных наночастиц, были ли предприняты попытки оценки состава палладиевой черни на предмет наличия частиц более крупных, чем 1-4 нм? Более того, каковы пределы детектирования размеров наночастиц методами ЯМР?

6. Каким образом доказывалось образование ковалентной связи Pd-ННС кроме ЯМР спектроскопии?

7. Может ли присутствие KCl способствовать разрушению комплекса при пробоподготовке для экспериментов твердотельного ЯМР?

8. Насколько метод ЯМР является количественным для оценки концентрации лиганда на поверхности наночастицы? Оценивалось ли количественное содержание комплексов на поверхности разного типа наночастиц другими методами?

9. Текст диссертации написан научным языком, с соблюдением профессиональной терминологии, однако присутствует незначительное количество орфографических ошибок и неудачных формулировок («возможности по модификации», «простое растворение», «пулы частиц», «качественный и количественный уровень», «хемосорбация», «слабые и очень слабые взаимодействия», «палладиевые наночастицы»)

Обозначенные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, например в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Новосибирском институте органической химии СО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском

государственном университете, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других. Результаты исследования опубликованы в виде 4 публикации в высокорейтинговых журналах и широко представлены на научных мероприятиях различного уровня.

Диссертационная работа Куликовской Н. С. По новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов соответствует п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции от 25 января 2024 г., и ее автор Куликовская Наталия Сергеевна заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия (химические науки).

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден 18.11.2025 на научном семинаре Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО НИ ТПУ (протокол №12).

Кандидат химических наук (1.4.4. Физическая химия)

Доцент исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(923)4172575
Email: dev2@tpu.ru

Воткина Дарья Евгеньевна

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(903)9136029
Email: postnikov@tpu.ru

Постников Павел Сергеевич

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
ФГАОУ ВО НИ ТПУ
634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (347)272-47-88, 273-67-22
e-mail: tpu@tpu.ru
<https://tpu.ru>

Подписи доцента ИШХБМТ ТПУ, к.х.н. Воткиной Д.Е. и профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ

Новикова В.Д.