МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
(НИОХ СО РАН)
просп. Академика Лаврентьева, д. 9, г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация
Тел.: (383) 330-88-50, факс: (383) 330-97-52
E-mail: benzol@nioch.nsc.ru http://www.nioch.nsc.ru
ОКПО 03533903, ОГРН 1025403651921
ИНН/КПП 5408100191/540801001

20.10.2025 № 15326-03-69/805
На № _____ от _____

Председателю диссертационного совета 24.1.092.01
на базе ИОХ РАН
Академику РАН, д.х.н., профессору
Егорову Михаилу Петровичу

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

В ответ на запрос диссертационного совета 24.1.092.01, созданного на базе ИОХ РАН, подтверждаю, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук **дает согласие** выступить в качестве ведущей организации по диссертации Панькова Романа Олеговича на тему «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Структурным подразделением НИОХ СО РАН для рассмотрения диссертации и подготовки отзыва назначена Лаборатория гетероциклических соединений.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат Панькова Романа Олеговича и для размещения на сайте ИОХ РАН, прилагаем.

Директор НИОХ СО РАН
д.ф.-м.н., профессор Багрянская Е.Г.

Сведения о ведущей организации
по диссертации соискателя Панькова Романа Олеговича на тему
«Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия

Полное название организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	НИОХ СО РАН
Организационно-правовая форма организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение
Ведомственная принадлежность организации в соответствии с Уставом	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Место нахождения	г. Новосибирск
Юридический/Почтовый адрес организации	Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск 90, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.
Адрес официального сайта	http://web3.nioch.nsc.ru/
Телефон организации	+7(383)330-88-50
Адрес электронной почты	benzol@nioch.nsc.ru
Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Лаборатория гетероциклических соединений
Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Семенов Николай Андреевич, к.х.н., заведующий Лабораторией гетероциклических соединений
Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации (ФИО, должность, степень, звание)	Багрянская Елена Григорьевна, директор, д.ф.-м.н., профессор

Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, в рецензируемых изданиях за последние пять лет (не более 15 публикаций)

1.	E. Parman, M. Lõkov, R. Järviste, S. Tshepelevitsh, N.A. Semenov, E.A. Chulanova, G.E. Salnikov, D.O. Prima, Y.G. Slizhov, I. Leito, A. V. Zibarev, Acid-Base and Anion Binding Properties of Tetrafluorinated 1,3-Benzodiazole, 1,2,3-Benzotriazole and 2,1,3-Benzoselenadiazole. *ChemPhysChem*, **2021**, *22*, 2329–2335. https://doi.org/10.1002/cphc.202100475.
2.	E.A. Radiush, E.A. Pritchina, E.A. Chulanova, A.A. Dmitriev, I.Y. Bagryanskaya, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, N.P. Gritsan, A. V. Zibarev, N.A. Semenov, Chalcogen-bonded donor–acceptor complexes of 5,6-dicyano[1,2,5]selenadiazolo[3,4- b]pyrazine with halide ions. *New J. Chem.*, **2022**, *46*, 14490–14501. https://doi.org/10.1039/d2nj02345h.
3.	L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova, E.V. Korotaev, S.V. Trubina, A.Ya. Tikhonov, I.A. Oskina, S.A. Petrov, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov / High-Temperature Spin Crossover in Iron(II) Complexes with 2,6-Bis(1H-imidazol-2-yl)pyridine // Molecules, **2022**, 27, 16, 5093. doi: 10.3390/molecules27165093

4.	E.A. Radiush, E.A. Pritchina, E.A. Chulanova, A.A. Dmitriev, I.Y. Bagryanskaya, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, N.P. Gritsan, A. V. Zibarev, N.A. Semenov, Chalcogen-bonded donor–acceptor complexes of 5,6-dicyano[1,2,5]selenadiazolo[3,4- b]pyrazine with halide ions. New J. Chem., 2022, 46, 14490–14501. https://doi.org/10.1039/d2nj02345h.
5.	N.A. Shekhovtsov, T.E. Kokina, K.A. Vinogradova, A.Y. Panarin, M.I. Rakhmanova, D.Y. Naumov, N.V. Pervukhina, E.B. Nikolaenkova, V.P. Krivopalov, R. Czerwieniec, M.B. Bushuev, Near-infrared emitting copper(I) complexes with a pyrazolylpyrimidine ligand: exploring relaxation pathways, Dalton Trans., **2022**, V. 51, N 7, Pp. 2898-2911. doi: 10.1039/D1DT04325K
6.	E.A. Katlenok, M.L. Kuznetsov, N.A. Semenov, N.A. Bokach, V.Y. Kukushkin, A new look at the chalcogen bond: π-hole-based chalcogen (Se, Te) bonding which does not include a σ-hole interaction. *Inorg. Chem. Front.*, **2023**, *10*, 3065–3081. https://doi.org/10.1039/D3QI00087G.
7.	N.A. Shekhovtsov, E.B. Nikolaenkova, S.N. Vorobyova, V.F. Plyusnin, K.A. Vinogradova, T.S. Sukhikh, A.Ya. Tikhonov, M.B. Bushuev, Luminescence of ESIPT-capable zinc(ii) complexes with a 1-hydroxy-1H-imidazole-based ligand: exploring the impact of substitution in the proton-donating moiety, Dalton Trans., **2023**, 52(23), 8114-8134 doi: 10.1039/D3DT01190A IF=4
8.	N.A. Shekhovtsov, S. Vorob'eva, E.B. Nikolaenkova, A.A. Ryadun, V.P. Krivopalov, Ch. Gourlaouen, M.B. Bushuev, Complexes on the Base of a Proton Transfer Capable Pyrimidine Derivative: How Protonation and Deprotonation Switch Emission Mechanisms, Inorganic Chemistry, **2023**, 62, 41, 16734-16751 doi: 10.1021/acs.inorgchem.3c02036 IF=4.6
9.	E.A. Chulanova, E.A. Radiush, N.A. Semenov, E. Hupf, I.G. Irtegova, Yu. S. Kosenkova, I.Yu. Bagryanskaya, L.A. Shundrin, J. Beckmann, A.V. Zibarev, Tuning Molecular Electron Affinities against Atomic Electronegativities by Spatial Expansion of a π□System. // ChemPhysChem, **2023**, 24, 9, e202200876
10.	A.A. Akulov, M. V. Varaksin, A.A. Nelyubina, A.N. Tsmokaluk, D.G. Mazhukin, A.Y. Tikhonov, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, Iodine-Catalyzed Radical C–H Amination of Nonaromatic Imidazole Oxides: Access to Cyclic α-Aminonitrones. J. Org. Chem., **2024**, 89, 463–473. https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c02230.
11.	Z. Zhao, A.V. Zibarev, H. Wang, J. Hao, L. Luo, Towards Efficient CO 2 RR Electrocatalysts: A Study of Structure and Properties of M–N–E Active Moieties Embedded in Biphenylene Framework (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu; E = C, B)†. J. Mater. Chem. A, **2024**, 1, 7584–7591. https://doi.org/10.1039/D4TA05064A.
12.	E.A. Radiush, H. Wang, E.A. Chulanova, D.O. Prima, N.S. Radaeva, Y.A. Ponomareva, N.A. Semenov, A. V. Zibarev, Recognition and sensing of Lewis bases by 1,2,5-chalcogenadiazoles. *Mendeleev Commun.*, **2024**, *34*, 297–306. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04.001.
13.	N.A. Pushkarevsky, A.I. Smolentsev, H. Wang, V.E. Shishova, E.A. Chulanova, Q. Wei, Y. Balmohammadi, E.A. Radiush, S. Grabowsky, J. Beckmann, J.D. Woollins, N.A. Semenov, A. V. Zibarev, Coordination Polymers between 3,4-Dicyano-1,2,5-telluradiazole and N,N,N′,N′-Tetramethylethane-1,2-diamine: The Decisive Role of Chalcogen Bonding. Cryst. Growth Des., **2024**, 24, 5236–5250. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.4c00475.
14.	A.A. Akulov, A.A. Pershin, A.A. Deleva, M. V Chugaev, A.N. Tsmokaluk, D.G. Mazhukin, A.Y. Tikhonov, M. V Varaksin, O.N. Chupakhin, Gomberg–Bachmann C–H Arylation of Cyclic Nitrones Enabled by an Organic Base. *J. Org. Chem.*, **2025**, *90*, 17208–17213. https://doi.org/10.1021/acs.joc.5c02260.
15.	E.A. Radiush, V.M. Korshunov, E.A. Chulanova, L.S. Konstantinova, A.I. Ferulev, I.G. Irtegova, I.K. Shundrina, E.A. Frank, N.A. Semenov, I. V. Taidakov, O.A. Rakitin, L.A.

	Shundrin, A. V. Zibarev, Polycyclic 1,2,5-chalcogenadiazole dyes: structural, optical, and redox properties in neutral and radical-ion states (chalcogen = S, Se). Dye. Pigment., **2025**, 242, 112922. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2025.112922.

Сведения верны

Заведующий лабораторией гетероциклических соединений НИОХ СО РАН

к.х.н. Семенов Н.А.

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н. Бредихин Р.А.

« 20 » октября 2025 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, д.ф.-м.н., профессор

_____ Е.Г. Багрянская

5.12.2025

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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 Романа Олеговича посвящена синтезу и изучению структуры, строения и свойств N-гетероциклических карбенов (NHC) и их комплексов с палладием, никелем и золотом. Основной целью работы является изучение влияния акцепторных заместителей на строение, свойства и каталитическую активность комплексов в различных реакциях. Комплекс NHC с переходными металлами широко применяются в качестве катализаторов в разнообразных реакциях функционализации, активации малых молекул, построении связей C-C и C-элемент и т.д. Вместе с тем всегда остается запрос на разработку более эффективных, селективных и доступных катализаторов. NHC-комплексы привлекательны в данном контексте поскольку позволяют тонко настраивать свойства системы за счет вариации структуры лиганда. При этом несмотря на то, что NHC-комплексам уделяется большое внимание в современных каталитических исследованиях, вопрос влияния заместителей, в первую очередь электроноакцепторных, в структуре во многих случаях остается открытым. Данная работа направлена на выявление закономерностей влияния природы и положения акцепторных заместителей на строение и свойсвтва комплексов. Таким образом работа несет явную теоретическую значимость. Концептуально представленная работа заключается в построении библиотеки комплексов с лигандами общего структурного типа: имидазолиевыми карбенами, не замещенными по 4 и 5 положениями (комплексы Pd и Ni) и карбенами, в которых имидазолиевый цикл аннелирован с аценафтеновым ядром (комплексы Au), и исследование их кристаллической структуры и влияния заместителей на электронную структуру карбенов. Далее, для Pd комплексов приводится теоретическое исследование влияния заместителей на энергию стабилизации комплекса, для Ni и Au комплексов приводятся данные об их оптических спектрах и электрохимическом поведении в условиях ЦВА. Завершается работа анализом влияния заместителей на каталитическую активность комплексов в различных реакциях.

Представленная работа содержит ряд практических решений по синтезу соответствующих солей и комплексов, которые могут быть использованы исследователями для синтеза аналогичных комплексов в лабораторных условиях в дальнейшем, а также определенный набор данных, который позволяет в процессе молекулярного дизайна оптимизировать структуру лиганда в отношении каталитической активности комплекса. Следовательно данная работа обладает явной практической значимостью для дальнейших каталитических исследований.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые проводится систематическое исследование структуры и свойств, включая каталитическую активность, карбеновых комплексов переходных металлов, с вариацией природы и положения акцепторных заместителей в лиганде. Автором разработаны новые синтетические подходы к получению имидазолиевых солей – прекурсоров целевых карбеновых лигандов. Синтезирован широкий ряд ранее неизвестных имидазолиевых солей, дииминов на основе аценафтохинона и соответствующих комплексов. Получены данные о строении в кристалле, оптических и электрохимических свойствах комплексов, а также их каталитической активности в реакциях Мизороки-Хека, гидротиолирования и гидроаминирования алкинов.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 152 страницах, включает 36 рисунков, 20 схем и 29 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов, списка сокращений, благодарностей и списка цитируемой литературы, включающего 290 источников.

Во **введении** автор обосновывает актуальности темы исследования, формулирует цель и задачи исследования, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию исследования, формулирует положения, выносимые на защиту, приводит сведения о личном вкладе, публикациях и апробации работы на научных конференциях и степени достоверности результатов исследования.

Литературный обзор объемный, изложен на 57 страницах и включает анализ 288 источников. Рассмотрены данные о комплексах переходных металлов с NHC, содержащими акцепторные заместители. Обзор разделен на три раздела: общие сведения о NHC-лигандах, комплексы с лигандами, содержащими акцепторные группы в арильных заместителях при атомах азота имидазолиевого кольца, и комплексы лигандов, содержащих акцепторные заместители в 4 и 5 положениях имидазолиевого кольца. Во втором и третьем разделе обзора материал разделен по группам комплексов конкретных металлов (Pd, Pt, Ni, Ru, Rh, Ir, Au, Cu, Ag, Mn, Cr). Основной акцент сделан на каталитической активности комплексов в различных реакциях, таких как реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, Мизороки-Хека, Бахвальда-Хартвига, реакциях арилирования, гидросилилирования, метатезиса олефинов и др. Литературный обзор завершается кратким заключением. Убедительно показано, что комплексы с NHC-лигандами являются одной из важнейших платформ современных каталитических исследований. Отмечено, что влияние акцепторных заместителей в фенильных кольцах лиганда определяется их природой, положением, электронными и стерическими факторами, и в некоторых случаях может приводить к увеличению каталитической активности. Вместе с тем, показано, что это влияние носит комплексный, иногда противоречивый характер, и требует отдельного рассмотрения в каждом конкретном случае. При этом отмечено, что до настоящего времени целенаправленного систематического исследования влияния акцепторных заместителей на свойства NHC-лигандов и их комплексов не проводилось. В целом

литературный обзор достаточно хорошо вводит в проблематику исследования и подтверждает важность поставленных целей и задач.

Глава **результаты и обсуждение** разделена на 7 разделов. В первом разделе описаны синтетические подходы к получению имидазолиевых солей с акцепторными заместителями. Рассматриваются только производные с акцепторными группами в арильных кольцах при атомах азота. Отмечены трудности, связанные с пониженной нуклеофильностью аминогруппы соответствующих анилинов и низкой стабильностью промежуточных диазадиенов. Для преодоления этих трудностей была предложена методика получения солей в мягких условиях с генерацией диазадиена *in situ*. Удачной находкой является разработанный автором так называемый «механохимический синтез» с использованием метоксиметиленхлорида (MOMCl), хотя данный термин применяется несколько широко, поскольку в шаровую мельницу помещаются жидкие, а не твердые реагенты. Фактически данным метод позволяет эффективно проводить реакцию без растворителя. Отмечено, что в случае незамещенного в пара положении анилина, образуется продукт хлорметилирования, что может быть интересно для дальнейшей модификации карбена, однако, данный факт более никак не обсуждается, по всей видимости продукт полностью не характеризовали, поскольку в экспериментальной части подобные соединения отсутствуют. Так или иначе комбинация данных методов позволила соискателю получить большую серию имидазолиевых солей с галогенами, CF_3 и OCF_3 заместителями. Выходы в среднем хорошие, но снижаются в случае о-заместителей из-за стерических факторов. Также получена серия имидазолиевых солей на основе бис(имино)аценафтенохинонов (BIAN) с галогенами и CF_3 заместителями через промежуточное получение соответствующих бисиминов. Выходы также в среднем хорошие, и снижаются в случае о-заместителей.

Во втором разделе описано получение карбеновых комплексов переходных металлов из синтезированных на предыдущем этапе имидазолиевых солей. Имидазолиевые соли, незамещенные по 4 и 5 положениями использованы в синтезе палладиевых и никелевых (только фторированные лиганды) комплексов, а соли с остовом BIAN применяли в синтезе комплексов золота (I). Палладиевые комплексы получены при взаимодействии имидазолиевой соли с $PdCl_2$ и поташом. В большинстве случаев реакция идет гладко, однако в случае п-бром замещенного лиганда наблюдается дебромирование и образование примеси комплекса с бромидом в качестве лиганда. Данное осложнение удалось обойти, добавляя к смеси избыток хлорида калия для смещения равновесия. Однако это указывает на некоторую лабильность брома и потенциально иода на периферии лиганда в палладиевых комплексах, что может также осложнять дальнейшее применение в катализе. Для получения никелевых комплексов использовали только фторированные имидазолиевые соли и никелоцен. Отмечено, что полученные комплексы достаточно реакционноспособны, и чувствительны к кислородам и воде, что затрудняет их выделение и очистку. Тем не менее автору удалось получить серию комплексов с неплохими выходами. Золотые комплексы получены при взаимодействии диметилсульфидного прекурсора с аценафтеновыми солями в присутствии карбоната калия. В данном случае выходы хорошие. Однако отмечено, что полученные комплексы фоточувствительны, что затрудняет работу с ними. На стадии синтеза эту сложность удалось обойти с помощью механохимического синтеза в шаровой мельнице.

В третьем разделе рассмотрено электронное строение NHC-лигандов. Для оценки влияния акцепторных заместителей на электронное строение рассматривались химические сдвиги сигнала атома углерода в положении 2 имидазолиевого цикла и константы спин-

спинового взаимодействия J_{CH} в спектрах ЯМР ^{13}C солей и химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{77}Se соответствующих селенокетонов, полученных из солей при взаимодействии с элементным селеном и триэтиламином. Таким образом автору удается отдельно косвенно оценить σ-донорные и π-акцепторные характеристики карбеновых лигандов и влияние на эти характристики положения и природы акцепторных групп. Для соединений типа BIAN рассмотрены только параметры спектров ^{13}C.

В четвертом разделе рассмотрены геометрии полученных комплексов на основании данных РСА некоторых выбранных соединений. В случае палладиевых комплексов ожидаемо реализуется транс расположение пиридинового и карбенового лигандов. Палладий находится в искаженном плоско-квадратном окружении. В комплексах никеля реализуется псевдотригональное окружение. В отношении золотых комплексов следует отметить, что до представленной работы были известны структурные данные лишь для двух подобных комплексов, т.е. данная работа также имеет определенную ценность для структурной химии золотых комплексов с структурой лиганда типа BIAN. Атом золота имеет ожидаемое линейное окружение. Для всех комплексов отмечено влияние стерических затруднений, вызываемых заместителями в фенильных кольцах на двухгранный угол между фенильными кольцами и имидазолиевым кольцом.

В пятом разделе приводится теоретическое исследование строения палладиевых комплексов методом натуральных орбиталей связей (NBO). Приведены полные электронные энергии лигандов, и энергии соответствующих NBO. Рассматриваются вклады взаимодействий различных орбиталей в энергию стабилизации комплекса. Показано, что комплекс образуется в основном за счет донорно-акцепторного взаимодействия орбитали неподеленной пары карбена и вакантной 5s орбитали металла, а также за счет обратного донирования с орбитали $4d_{yz}$ и на вакантную p*- орбиталь лиганда. Это взаимодействие усиливается при введении галогенов благодаря усиление π-акцепторных свойств лиганда. Отмечено некоторое противоречие: энергия π-взаимодействия (т.е. вклад в стабилизацию комплекса) выше в случае *о*-изомеров, хотя энергия вакантных p*-орбиталей в соответствующих лигандах выше, чем для *м*- и *п*-изомеров. Для разрешения этого противоречия проанализировано влияние двухгранного угла между фенильными кольцами и гетероциклическим фрагментом на энергию стабилизации комплекса. Показано, что увеличение двухгранного угла за счет стерических факторов положительно влияет на стабилизацию комплекса.

В шестом разделе приводится изучение оптических спектров и электрохимического поведения никелевых комплексов в условиях ЦВА, и оптических спектров золотых комплексов. Оптическая спектроскопия и ЦВА использованы как инструменты для опосредованного измерения энергий граничных орбиталей. Для никелевых комплексов отмечено влияние заместителей на положение полос поглощения и эмиссии. При ведены величины максимумов полос поглощения и эмиссии, вычисленные энергии чистого электронного перехода, энергии граничных орбиталей и энергетический зазор НВМО-ВЗМО. Так, введение фтора основная полоса поглощения смещается гипсохромно, увеличивается интенсивность эмиссии, а увеличение числа атомов фтора сдвигает потенциал окисления, что связано с уменьшением энергии ВЗМО. Для золотых комплексов приведены данные только оптической спектроскопии. Обсуждаются различные типы электронных переходов, проявляющиеся в различных полосах спектра поглощения. Интересно, что спектры эмиссии имеют сложную структуру, состоящую из четырех полос. Квантовые выходы эмиссии довольно низкие (меньше 1%). В целом наибольший квантовый выход имеют о-замещенные производные в следующем порядке

CF_3 < Cl < F. Бромированные производные выпадают из тренда: в данном случае наибольший квантовый выход демонстрирует м-производное.

В седьмом разделе исследуются каталитическая активность комплексов в различных реакциях. Следует отметить, что автор сознательно не доводит конверсию до 100% и максимального выхода, чтобы иметь наглядные результаты для сравнения. Это следовало в явном виде указать в тексте, иначе создаётся впечатление, что в целом комплексы не слишком хороши как катализаторы данных реакций. Каталитическая активность палладиевых комплексов изучалась в реакции Мизороки-Хека. Показано, что введение атомов втора и хлора в о-положение фенильного кольца снижает выход реакции относительно незамещенного карбенового комплекса, в то время как введение заместителей в м- и п-положения приводит к увеличению выхода. Активность катализатора меняется в следующем порядке: Br > F > Cl для схем замещения. В случае заместителя CF_3 заместителя картина иная: о-производное показало наибольший выход. Активность никелевых комплексов изучалась в реакции гидротиолирования алкинов. Отмечена высокая селективность реакции. В данном случае сложно говорить о какой-то явной корреляции между положением заместителе и каталитической активностью. Однако можно сказать, что наличие двух атомов фтора, один из которых находится в о-положении, увеличивает активность, а в случае трех атомов фтора активность снижается. Наконец, золотые комплексы исследовались в реакции гидроаминирования алкинов. Введение акцепторных заместителей приводит к увеличению выхода целевого имина, при этом величина эффекта зависит от природы заместителя. Так хлорированные комплексы показали большую активность, чем фторированные, в то время как бромированные комплексы показали умеренную активность. При этом о-замещенные комплексы показали снижение активности. При этом CF_3-замещеные комплексы показали наибольшую активность.

Экспериментальная часть включает описание использованных материалов и реагентов, экспериментальных техник, физико-химических методов анализа, синтетические протоколы и данные физико-химических методов анализа для синтезированных соединений. Следует отметить, что автором проделана достаточно трудоемкая экспериментальная работа. При этом отсутствует описание квантово-химических методов, использованных в работе. В разделе с благодарностями не указано, кто выполнял расчеты. По всей видимости расчеты выполнены не самим соискателем, а его соавторами. В любом случае описание программного обеспечения, методов и базисов для расчетов стоило привести.

Таким образом можно сказать, что соискатель провел довольно большую работу и собрал богатый экспериментальный и теоретический материал. Полученные данные, несомненно, обладают ценностью для изучения и разработки новых катализаторов на основе карбеновых комплексов. Вместе с тем приходится констатировать, что части работы не всегда логически связаны друг с другом. В частности, не понятно, есть ли какая-то взаимосвязь между полученными данными о строении и спектральных характеристиках комплексов и их каталитической активностью. Также, фактически автору не всегда удается обнаружить какие-то закономерности влияния природы и положения заместителя в лиганде и свойствами соответствующих комплексов. Впрочем, наличие такой взаимосвязи априори не гарантировано, и полученные результаты говорят о такой природе вещей, а вывод 4 честно об этом говорит.

Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность сделанных выводов не вызывают сомнений, обеспечена использованием набора современных методов физико-химического анализа и подтверждается внутренней согласованностью. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и один обзор в ведущих международных рецензируемых журналах. Результаты работы представлены на 9 отечественных и международных конференциях, т.е. прошли достойную апробацию.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных организациях как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН, Международный томографический центр СО РАН, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Казанский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему, так и новизне полученных результатов. Однако при ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие **вопросы и замечания:**

1) В разделе 2.4 подробно рассматриваются кристаллические структуры комплексов, полученные методом РСА. В частности, обсуждается вопрос влияния акцепторного заместителя на величину двухгранного угла между фенильными кольцами и фрагментом имидазолия. Возникает вопрос, не помешают ли эффекты упаковки анализу молекулярных геометрий? Проводилась ли квантово-химическая оптимизация геометрий комплексов в газовой фазе и если да, то как результаты моделирования соотносятся с экспериментальными геометриями, полученными с помощью РСА?
2) При обсуждении электрохимического поведения комплексов не приведена ни одна вольтамперограмма, не приводятся потенциалы окисления и восстановления. Является ли окисление и восстановление комплексов обратимым? Если волны окисления и восстановления необратимы, то как определяли величины соответствующих потенциалов?
3) При обсуждении влияния положения заместителей на электрохимические потенциалы и энергии граничных орбиталей (стр. 93) следовало привести расчетный вид этих орбиталей. Без этого не ясно, входят ли атомные орбитали заместителей в граничные орбитали, и не являются ли наблюдаемые тренды следствием каких-то других эффектов.
4) При описании золотых комплексов указано, что эти комплексы обладают невысокой стабильностью и фоточувствительны. Не сказывается ли это на их поведении в условиях каталитической реакции? Можно ли что-то сказать об эволюции этих катализаторов в реакции гидроаминирования?
5) В работе следовало в качестве приложения привести таблицы с параметрами рентгеноструктурных экспериментов.
6) Работа содержит значительное количество опечаток и неточностей, в частности ошибки в нумерации соединений, что местами осложняет чтение текста.

Приведенные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают сути работы, её выводов и положений, выносимых на защиту, и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационное исследование Панькова Романа Олеговича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по синтезу и исследованию строения и свойств новых N-гетероциклических карбенов и их комплексов с переходными металлами, которое имеет важное значение для органической, физической, координационной химии и катализа. Диссертация по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор, Паньков Роман Олегович достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на семинаре Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, протокол №12 от 4.12.2025 г.

Отзыв подготовил кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Семенов Николай Андреевич
05.12.2025

630090, г. Новосибирск,
Пр. академика Лаврентьева, д.9;
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
НИОХ СО РАН
БРЕДИХИН Р.А.

05.12.2025

МИНОБРНАУКИ РОССИИ * ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (НИОХ СО РАН) * ОГРН 1025403651921