

В диссертационный совет 24.1.092.01 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, Халилов Леонард Мухибович, доктор химических наук, заведующий лабораторией ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Куликовской Наталии Сергеевны на тему: «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая 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, профессор, заведующий лабораторией ИНК УФИЦ РАН


Халилов Л.М.

Подпись д.х.н. Халилова Л.М. удостоверяю
Ученый секретарь ИНК УФИЦ РАН




26 ноября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Куликовской Наталии Сергеевны
 «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃» по специальности 1.4.3 – Органическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Халилов Леонард Мухибович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.08)
Ученое звание	Профессор по специальности «Органическая химия»
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Обособленное подразделение Институт нефтехимии и катализа Федерального государственного бюджетного научного учреждения науки Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНК УФИЦ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Лаборатория структурной химии
Почтовый индекс, адрес организации	450075, Россия, г. Уфа, проспект Октября, 141
Веб-сайт	https://ink-ran.ru/ru
Телефон	+79053594137
Адрес электронной почты	khalilovlm@gmail.com
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. Parfenova L.V., Bikmeeva A.K., Kovyazin P.V., Khalilov L.M. The Dimerization and Oligomerization of Alkenes Catalyzed with Transition Metal Complexes: Catalytic Systems and Reaction Mechanisms // <i>Molecules</i>. – 2024. – V. 29. – P. 502. 2. Parfenova L.V., Kovyazin P.V., Bikmeeva A.Kh., Palatov E.R., Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E., Khalilov L.M. Catalytic Properties of Zirconocene-Based Systems in 1-Hexene Oligomerization and Structure of Metal Hydride Reaction Centers // <i>Molecules</i>. – 2023. – 28. – 2420. DOI: 10.3390/molecules28062420 3. Zinovyev I., Ermolaeva E., Sharafutdinova Y., Gilfanova E., Khalilov L., Pavlova I., Guskov V. Manifestation of Supramolecular Chirality during

	<p>Adsorption on CsCuCl₃ and γ-Glycine Crystals // Symmetry. – 2023. – 15(2). – 498. DOI: 10.3390/sym15020498</p> <p>4. Tyumkina T.V., Tulyabaeva L.I., Idrisova S.M., Islamov D.N., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. The mechanism of replacement of aluminum atom in 1-ethyl-3-alkylalumolanes by boron atom with boron halides // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2023. – 25. – 13104. DOI: 10.1039/D2CP05721B</p> <p>5. Bikbaeva V.R., Artem'eva A.S., Bubennov S.V., Nikiforov A.I., Kirsanov V.Y., Serebrennikov D.V., Korzhova L.F., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Kutepov B.I., Grigoreva N.G. Tailoring of the Properties of Amorphous Mesoporous Titanosilicates Active in Acetone Condensation // Gels. – 2024. – 10(11). – 732.</p>
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 Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего	Не являюсь

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., проф. Халилова Леонарда Мухибовича на диссертационную работу КУЛИКОВСКОЙ Наталии Сергеевны «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃»), представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Представленная к защите диссертационная работа Куликовской Наталии Сергеевны посвящена глубокому и всестороннему изучению комплексов палладия (Pd/NHC) с азотсодержащими *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами и платины (Pt₂dba₃, Pt₂dba₃, dba – дибензилиденацетон) с целью установления строения, динамики их поведения в растворах, а также взаимодействия *N*-гетероциклических карбенов и наночастиц в модельных каталитических реакциях кросс-сочетания и Мизороки-Хека.

Диссертация выполнена в классическом стиле и состоит из трех глав: обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, а также выводов и списка литературы.

В литературном обзоре диссертации особое внимание уделено современной концепции каталитических систем "коктейльного" типа, характеризующихся одновременным присутствием в реакционной сфере молекулярных комплексов металлов, кластеров и наночастиц. Подробно проанализирована способность таких систем к динамическим превращениям, когда в одном реакционном пространстве протекают как гомогенные каталитические процессы с участием молекулярных комплексов, так и гетерогенные процессы на поверхности металлических наночастиц. Обзор блестяще иллюстрирован, в том числе со ссылками на собственные работы (например, №2 на стр.8), и создает целостное представление о динамических процессах в каталитических системах с участием переходных металлов.

Проведен детальный анализ современных физико-химических методов исследования динамических каталитических систем, охватывающий комплексный подход к изучению металлокомплексов, кластеров и

наночастиц металлов. Особое внимание уделено обзору одномерных и двумерных методов жидкостной спектроскопии ЯМР для изучения природы катализаторов и их трансформациям в процессе реальных химических реакций и твердотельной спектроскопии ЯМР, в том числе с наблюдением сигналов с Найтовскими сдвигами. На основе этих данных автором сделан вывод о большой перспективности методов ЯМР для исследования эволюции изучаемых комплексов в каталитических процессах.

Несколько необычно для диссертационных работ по органической химии оказалось размещение экспериментальной части во второй главе как обычно принято в работах по физической химии. На самом деле это оказалось удачной находкой автора, так как только после детального обсуждения сути проведенных сложных экспериментов появляется уверенность в адекватности полученных результатов, обсуждение которых проведено в третьей главе.

Детальное описание использованных методов с указанием параметров съемки и приведенными оригинальными спектрами позволяют убедиться читателям в достоверности и воспроизводимости полученных результатов. Это касается как стандартных экспериментов, ЯМР-мониторингов в режиме реального времени, так и экспериментов *in situ* с замороженными образцами. Отдельно рассматриваются твердотельные и электрофоретические эксперименты. Наконец, детально изложены методы обработки полученных спектров.

В заключительной главе 3 диссертации представлены значимые научные результаты, раскрывающие поставленные задачи:

Приведены иллюстрированные оригинальные результаты ЯМР одномерных и двумерных экспериментов с отнесениями сигналов к соответствующим протонам и углеродным атомам комплекса Pt_2dba_3 . Особую ценность имеют данные NOESY-экспериментов, в которых обнаружены межатомные взаимодействия между пространственно сближенными протонами. Наличие этих корреляций стало ключевым

доказательством для установления цис/транс конфигураций изомерных лигандов дибензилиденацетона (dba) в координационной сфере атомов платины. Особого внимания заслуживает проведенный автором углубленный анализ спектров на ядрах Pt. В результате была не только определена константа спин-спинового взаимодействия между атомами платины $J_{PtPt} = 1650$ Гц, что подтверждает димерную структуру комплекса, но и дана интерпретация различной ширины сигналов, обусловленной разной скоростью поперечной релаксации для неэквивалентных атомов Pt. Комбинация данных по связи $^1Pt-^1H$ и протон-протонным NOE-взаимодействиям позволила автору однозначно установить способ координации каждого из трех лигандов dba с платиновым центром.

Проведено прецизионное исследование эволюции каталитических систем Pd/NHC, выполненное с помощью спектроскопии ЯМР твердого тела. Для прямого и убедительного доказательства факта химического связывания NHC-лигандов с поверхностью палладиевых наночастиц автором был применен ключевой спектральный маркер – наблюдение Найтовского сдвига для карбенового атома углерода. Важной особенностью методики стало использование специально синтезированных лигандов с изотопной меткой ^{13}C в карбеновом центре с высокой степенью замещения (до 99%), что позволило детектировать сигнал, однозначно свидетельствующий о взаимодействии лиганда с металлической поверхностью.

Особой методической разработкой данной работы стало создание подхода для *in situ* детектирования NHC-функционализированных наночастиц палладия непосредственно в реакционной смеси. Методика основана на мгновенной заморозке образцов в жидком азоте с последующим анализом методом ЯМР твердого тела, что позволяет «фиксировать нестабильные наночастицы и короткоживущие интермедиаты за счет остановки всех процессов в системе». Разработанный подход был успешно применен для исследования модельных реакций Мизороки-Хека и Бахвальда-Хартвига. Удалось не только обнаружить, но и проследить динамику

изменения количества наночастиц размером около 1 нм, которые невозможно выделить и охарактеризовать стандартными методами вследствие их быстрой агломерации.

Также использование электрофоретической спектроскопии ЯМР ^1H eNMR и спектроскопии подвижности ^1H 2D MOSY позволило провести изучение эволюции молекулярного комплекса Pd/NHC в реакции Мизороки-Хека с установлением появления ионных продуктов R-NHC сочетания и палладиевых наночастиц, тем самым подтверждая раскрытый в работе механизм изученной реакции в полном и завершенном объеме.

В качестве замечания и предложений к добротной представленной и цельной работе имеются некоторые частные вопросы и замечания, не носящие принципиального характера.

- Не в полной мере обоснованы условия ЯМР мониторинга реакции Мизороки-Хека. В частности, отсутствует пояснение по выбору ацетонитрила (CD_3CN) в качестве растворителя и триэтиламина в качестве основания. Каковы были критерии этого выбора?
- Какими методами кроме спектроскопии ЯМР твердого тела были охарактеризованы NHC-модифицированные наночастицы?
- Также можно отметить наличие нескольких опечаток на страницах 13, 18, 25, 38, 40, 50, и некоторую усиленную констатационную составляющую последнего раздела диссертации «Выводов» в отличие от прекрасно сформулированных Положений, выносимых на защиту в Автореферате и Диссертации, где четко изложены основные научные достижения в работе и использовать их в тексте Заключения при защите диссертации.

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 (четыре) полноценные статьи в ведущих мировых изданиях в области химии (Angew.Chem. - Q1), Carr.Opin. Green Sustain.Chem.- Q1, Inorg.Chem.- Q1, Magn.Res.Chem. – Q2) и тезисы 4 докладов на конференциях.

Заключение. Диссертационная работа Куликовской Наталии Сергеевны является законченным научным исследованием, в котором методы современной ЯМР-спектроскопии были применены для решения фундаментальной проблемы современного катализа - установления природы активных форм и механизмов эволюции каталитических систем. Автором достоверно установлена молекулярная структура комплекса Pt_2dba_3 в растворе, обнаружен факт химического обмена между разными лигандами dba. Экспериментально доказано образование ННС-функционализированных наночастиц палладия в ряде важнейших каталитических реакций (Мизороки-Хека, Бахвальда-Хартвига, Сузуки-Мияуры и Соногаширы) и разработаны оригинальные методики их детектирования. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание каталитических превращений и открывают новые перспективы для создания высокоэффективных каталитических систем.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия в пунктах: 2) Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования, 5) Создание новых методов установления структуры молекулы и 7) Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Считаю, что диссертационная работа «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt_2dba_3 » по научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов полностью удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в последней редакции), а её автор Куликовская Наталия Сергеевна, безусловно, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Зав. лабораторией структурной химии, главный научный сотрудник
Института нефтехимии и катализа – обособленного
структурного подразделения ФГБУН УФИЦ РАН,
доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия), профессор


Халилов Леонард Мухибович

14 ноября 2025 года

Подпись д.х.н., проф. Халилова Л.М. заверяю:

Главный ученый секретарь УФИЦ РАН, к.э.н.  Фаттахова Р.Х.

Почтовый адрес: 450075, Уфа, проспект Октября, 141

Тел.: 8 (347) 284-27-50 (общий).

E-mail: khalilovlm@gmail.com.

Наименование организации: Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук