

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Ракитин О.А. (председатель), д.х.н., проф. Томилов Ю.В., д.х.н., Баранин С.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Куликовской Наталии Сергеевны «Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃»**, (научный руководитель – академик РАН, д.х.н., Анаников В. П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Куликовской Н. С. “Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Развитие катализа оказывает существенное влияние на большинство областей химической науки и имеет принципиальное значение для химической промышленности. Среди огромного разнообразия каталитических систем, известных в настоящее время, особый интерес вызывают комплексы переходных металлов, как один из наиболее востребованных классов соединений. В частности, комплексы палладия с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами (Pd/NHC) зарекомендовали себя в качестве отличного инструмента образования связей C-C и C-гетероатом. Благодаря большому структурному разнообразию и широким возможностям по модификации лигандов область применения данных систем продолжает постоянно расширяться. Комплексы Pd/NHC показали высокую эффективность во многих каталитических процессах, например, в функционализации олефинов по реакции Мизороки-Хека, аминировании по реакции Бахвальда-Хартвига, синтезе алкинов по реакции Соногаширы, кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, реакции Кумады, сочетании Негиши. В настоящее время усилия исследовательских групп по всему миру

направлены на разработку новых катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и исследование реакций с их участием.

Одной из ключевых проблем этих исследований является определение типа активных центров, непосредственно участвующих в образовании продукта реакции. Решение данной проблемы затруднено рядом факторов, среди которых: низкие концентрации металлокомплексов и трансформация катализаторов, протекающая непосредственно в реакционной системе. Последний фактор включает в себя несколько процессов, таких как диссоциация лиганда, агрегация комплексов металла или обратный процесс вымывания (личинг) активных центров из кластеров и наночастиц (НЧ). Данные превращения приводят к тому, что из одного предшественника катализатора образуется множество металлсодержащих соединений, способных проявлять каталитическую активность, включая молекулярные комплексы, кластеры и наночастицы. Подобные системы известны как катализаторы «коктейльного» типа, а их функционирование в реакционной системе характеризуется как динамический катализ.

Разработка эффективных катализаторов требует глубокого понимания механизма реакции, которое включает в себя не только описание цикла превращения исходных веществ в продукт, но и учет трансформации каталитически активных центров в ходе реакции. Если каталитические циклы для подавляющего большинства востребованных химических реакций хорошо известны, то процессы эволюции катализатора остаются малоизученными. Решение данной проблемы требует формирования новых исследовательских подходов, опирающихся на современные физико-химические методы анализа.

В качестве удобных и доступных предшественников катализаторов активно применяются комплексы Pd/NHC, Pd₂dba₃ (dba — дибензилиденацетон) и Pt₂dba₃. Химические превращения с участием комплекса Pd₂dba₃ уже исследовались ранее и описаны в литературе, однако формирование динамических систем в растворах с участием комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃ остается плохо изученным.

Научная новизна Определена структура в растворе для комплекса Pt_2dba_3 , широко используемого в качестве источника $\text{Pt}(0)$ и выявлены динамические обменные процессы, характерные как для платинового комплекса, так и для палладиевого аналога.

Выявлены и охарактеризованы ключевые спектральные признаки трансформации комплексов палладия с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами в реакции Мизороки-Хека.

Разработан и впервые применен подход на основе спектроскопии ЯМР твердого тела для прямого детектирования ННС-функционализированных палладиевых наночастиц в замороженных реакционных смесях каталитических реакций. Впервые ковалентный тип связи лиганд-металл в таких наночастицах подтвержден наблюдением Найтовского сдвига в спектрах ЯМР.

Впервые предложено использование электрофоретической ЯМР-спектроскопии для исследования каталитических систем. Показана эффективность этого метода для идентификации ионных соединений и исследования трансформаций комплексов Pd/NHC в реакции Мизороки-Хека.

Внедрен комплексный спектральный подход, включающий данные жидкостной спектроскопии ЯМР и спектроскопии ЯМР твердого тела, который позволяет получать взаимодополняющую информацию о структуре и эволюции металлокомплексов.

Практическая значимость данной диссертационной работы заключается в разработке подходов к исследованию структуры и динамического поведения каталитических систем на основе комплексов палладия и платины. Подходы, основанные на спектроскопии ЯМР (включая спектроскопию ЯМР твердого тела и электрофоретическую ЯМР-спектроскопию), обеспечивают возможность изучения трансформаций катализаторов, что применимо к широкому спектру каталитических реакций и имеют значительную ценность для исследований в различных областях химической науки.

Степень достоверности обеспечивается комплексом методов спектроскопии ядерного магнитного резонанса (классические методы жидкостной ЯМР-спектроскопии, электрофоретическая ЯМР-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия твердого тела), а также дополнительными исследованиями изучаемых образцов с использованием масс-спектрометрии высокого разрешения и электронной микроскопии. Проведен анализ научно-технической информации с использованием современных систем поиска научной информации, таких как SciFinder и Web of Science, а также изучены первоисточники научных статей и монографии.

Личный вклад соискателя заключался в поиске, систематизации и изучении литературных источников, связанных с темой диссертации. Соискатель осуществлял ЯМР эксперименты, выполнял необходимые калибровочные и подготовительные работы, а также занимался обработкой и интерпретацией экспериментальных результатов.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание** работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия. Соискатель имеет 17 публикаций, в том числе 8 по теме диссертации. Из них **9 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 4 по теме диссертации), 8 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 4 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt₂dba₃” Куликовской Н. С. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Куликовской Н. С. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ

РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., заведующий лабораторией металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН Перекалин Д. С., и д.х.н., заведующий лабораторией структурной химии Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, проф. Халилов Л. М) и ведущая организация (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Куликовской Н. С. по теме “Динамическое поведение предшественников катализаторов на основе комплексов Pd/NHC и Pt_2dba_3 ” принято 15 октября 2025 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Ракитин О.А.



д.х.н., проф. Томилов Ю.В.



д.х.н. Баранин С.В.



Подписи д.х.н., проф. Ракитина О.А., д.х.н., проф. Томилова Ю.В.,
д.х.н. Баранина С.В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И. К. Коршевец

15 октября 2025

