

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. Старосотников А.М., д.х.н. Баранин С.В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Панькова Романа Олеговича «Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями»**, (научный руководитель – академик РАН, д.х.н., проф. Анаников В.П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Панькова Р.О. “ Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Комплексы переходных металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами занимают центральное место в современной каталитической химии благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой термической и химической стабильности, возможности структурной модификации и широкому спектру применения в ключевых трансформациях органического синтеза. Эти металлоорганические системы эффективно используются в реакциях функционализации, активации малых молекул, а также в процессах построения C-C и C-N связей, что определяет их ключевую роль как в фундаментальных исследованиях, так и в практических приложениях – от фармацевтической химии до промышленного органического синтеза.

Современные задачи химического синтеза требуют не только расширения круга применяемых катализаторов, но и точной настройки их активности, стабильности и селективности. В этом контексте важнейшее значение приобретает детальное понимание того, каким образом электронная структура и пространственные факторы NHC-лигандов влияют на свойства металлокомплексов. Особый интерес представляют электроноакцепторные заместители, которые позволяют варьировать баланс σ -донорных и π -акцепторных характеристик и, тем самым, направленно регулировать каталитические свойства. Несмотря на очевидную перспективность, систематические исследования влияния акцепторных заместителей в NHC-лигандах остаются ограниченными, что оставляет пробел в понимании фундаментальных закономерностей.

Настоящее исследование восполняет этот пробел, опираясь на комплексную стратегию, сочетающую методы квантово-химического моделирования с современными экспериментальными подходами к синтезу и исследованию металлоорганических комплексов. В отличие от традиционного эмпирического подбора, данный подход позволяет рационально предсказывать свойства NHC-лигандов и их комплексов, целенаправленно вводя функциональные заместители и контролируя электронные параметры. Такой подход обеспечивает более глубокое понимание взаимосвязи «структура – свойства – каталитическая активность» и закладывает основу для разработки ключевых принципов разработки новых катализаторов с заданными характеристиками, отвечающими требованиям современного органического синтеза и зелёной химии.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые синтезирована и охарактеризована серия новых *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов, содержащих электроноакцепторные заместители -F, -Cl, -Br и -CF₃ в различных положениях фенильного кольца. Также соответствующие азолиевые соли были получены как предшественники карбенов и новые диимины на основе BIAN-каркаса, обладающего выраженными акцепторными свойствами. В отличие от разрозненных данных, имеющих в литературе, проведено систематическое варьирование заместителей, что позволило выявить влияние их природы и положения на электронные и геометрические характеристики лигандов и комплексов. Комплексное исследование, основанное на сочетании спектроскопических, электрохимических, рентгеноструктурных методов и квантово-химического моделирования, позволило показать, что акцепторные заместители существенно изменяют донорно-акцепторные свойства NHC-лигандов и прочность связи металл–лиганд. Установлены закономерности структурных и электронных изменений, подтверждённые кристаллографическими данными, депонированными в международных базах. Впервые выявлены зависимости каталитической активности комплексов палладия, никеля и золота от природы и положения акцепторных заместителей, что открывает возможность целенаправленной оптимизации катализаторов за счёт тонкой настройки замещений.

Выполненное исследование имеет существенную теоретическую значимость, поскольку впервые в систематическом виде получены данные о влиянии электроноакцепторных заместителей на электронные свойства *N*-гетероциклических карбеновых комплексов переходных металлов. Установлены фундаментальные закономерности, определяющие влияние природы и положения заместителей в фенильном фрагменте на распределение электронной плотности как в самих NHC-лигандах, так и в их металлокомплексах. Показано, что такие заместители, как -F, -Cl,

-Br и $-CF_3$, оказывают разнонаправленное действие на σ -донорные и π -акцепторные свойства NHC-фрагмента, что проявляется в изменении характеристик связи металл-карбен и влияет на устойчивость и реакционную способность комплексов. Выявленные закономерности позволили установить корреляции между электронными эффектами различных заместителей и каталитическими параметрами металлоорганических систем.

Практическая значимость выполненного исследования определяется расширением возможностей синтетической химии NHC-лигандов и металлокомплексов. В работе разработаны и реализованы методы синтеза 40 ранее недоступных комплексов переходных металлов с NHC-лигандами, содержащими различные электроноакцепторные заместители. Полученные соединения представляют собой перспективные объекты для дальнейшего изучения их каталитических свойств, что открывает путь к созданию новых эффективных катализаторов для реакций органического и органометаллического синтеза. Молекулярные и кристаллические структуры 23 синтезированных соединений, определённые методом рентгеноструктурного анализа, депонированы в Кембриджском центре структурных данных и стали доступны для широкого круга исследователей. Эти результаты могут быть использованы не только в химии катализаторов, но и в смежных областях – материаловедении, биомедицинской химии и фармацевтических исследованиях, где важна возможность целенаправленного регулирования свойств металлокомплексов.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа (1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопия, двумерная ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурные методы исследования, циклическая вольтамперометрия, люминесцентные методы) и согласованностью полученных результатов. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя заключался в поиске, систематизации и обобщении данных литературы по теме диссертационной работы; планировании, постановке и осуществлении экспериментальных исследований; выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении, очистке и подтверждении строения получаемых соединений; обработке и интерпретации полученных данных; подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях.

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.

Таким образом, соискатель имеет 14 публикаций по теме диссертации. Из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями” Панькова Р.О. 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 Панькова Р.О. 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., Перекалин Д.С., Институт элементоорганических соединений РАН и д.х.н., доцент Кинжалов М.А., Санкт-Петербургский государственный университет) и ведущая организация (ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Панькова Р.О. по теме “Синтез, структура и каталитическая активность комплексов металлов с *N*-гетероциклическими карбеновыми лигандами с электроноакцепторными заместителями” принято 22 октября 2025 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Ракитин О.А.

д.х.н. Старосотников А.М.

д.х.н. Баранин С.В.

Подписи д.х.н., проф. Ракитина О.А., д.х.н., Старосотникова А.М., д.х.н., Баранина С.В.

заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

22 октября 2025



И. К. Коршевец