

## ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии» на диссертационную работу Бахваловой Елены Сергеевны

«Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров»

по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны посвящена созданию гетерогенных катализаторов, состоящих из металлических активных частиц палладия, нанесённых на пористые полимерные носители, с обязательным тестированием таких катализаторов в реакциях С-С сочетания – высоко востребованных в органическом синтезе из-за своей практической важности. Выбранный синтетический подход, реализованный соискателем, базируется на двух условных стратегиях. Первая подразумевала применение ароматических полимеров и/или полимерных блендов (компаундов) в качестве нейтральных (по отношению к органическим субстратам). многократно используемых пористых носителей. Для создания полимера было решено в качестве базовой применить реакцию алкилирования по Фриделю-Крафтсу, способную через эффективную кросс-сшивку ароматических мономеров обеспечить синтез полимеров настраиваемой структуры, текстуры и морфологии. В качестве ароматической электронодонорной (нуклеофильной) компоненты была использована моно- и полиядерная гомоароматика без заместителей или с алкил- и гидрокси-заместителями, а в качестве электроноакцепторной компонентой (электрофилом) выступал диметоксиметан и отчасти растворитель (дихлор- или дибромэтан). Формируемые пары «субстрат-алкилирующий агент» обладали повышенной реакционной способностью в указанной реакции, что позволяло использовать в качестве катализатора алкилирования более мягкую кислоту Льюиса – безводное хлорное железо FeCl<sub>3</sub>. Вторая синтетическая стратегия проистекала из необходимости усиления взаимодействия нанесённых частиц палладия поверхностью полимерного нефункционализированные молекулы полимера были неспособны эффективно удерживать такие частицы, что неизбежно приводило бы к вымыванию и/или агрегации наночастиц в ходе последующих каталитических реакций и, соответственно, к снижению каталитической активности и невозможности повторного использования катализаторов. Изящным решением возникающей проблемы могла стать пост-полимеризационная химическая модификация носителя, например, через введение в состав молекул полимерного носителя функциональных групп посредством, в частности, реакций электрофильного нитрования и сульфирования в ароматическое кольцо.

Простое и убедительное обоснование актуальности работы диссертант даёт в полимерные обзоре: ароматические материалы Литературном пористые являются перспективными носителями для синтеза безлигандных катализаторов реакций кросс-сочетания. Известно, что обилие разных полимеров, применяемых в качестве носителей металлсодержащих каталитических систем, так и не решило проблему активности и стабильности конкретно палладиевых катализаторов. Главным недостатком полимерных носителей является слабое взаимодействие межлу каталитически активными наночастицами нефункционализированной поверхностью носителя, что особенно важно в реакциях Сузуки, Соногаширы и Хека. Успешное преодоление этого недостатка будет способствовать созданию широкой номенклатуры новых гетерогенных катализаторов многократного использования с возможностью тонкой подстройки их свойств к особенностям конкретной реакции. В свете обозначенного выше синтетического подхода, взятого соискателем за основу, предложенные и проведённые научные изыскания, направленные на создание стабильных и высокоактивных палладиевых катализаторов на пористой полимерной матрице, являются важными, своевременными и актуальными. В дополнение, обозначив цель работы как «создание палладиевых каталитических систем с применением аморфных пористых полимерных матрии и исследование процессов трансформации Рд-содержащей фазы в ходе реакций кросс-сочетания в зависимости от наличия функциональных групп в составе носителя» и сформулировав пять задач исследования, соискатель грамотно подчеркнул актуальность исследования, указал его направленность и специфику, а также охарактеризовал особенности ожидаемых результатов и их объём. Единственное, что выпадает из общей картины, - это формулировка задачи 4 в части «влияния условий ... реакции (скорости перемешивания и температуры) на поведение Pdсодержащих полимерных катализаторов...»), которая без дополнительных поясненийобоснований смотрится неуместной и второстепенной.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный технический университет» на Кафедре биотехнологии, химии и стандартизации, где активно проводятся научно-исследовательские изыскания по синтезу, изучению и практическому применению металлсодержащих нанесённых катализаторов.

Диссертация Бахваловой Е.С. оформлена в соответствии с требованиями ВАК, имеет стандартную структуру и состоит из Введения, Литературного обзора (8 подразделов), главы по Методам и методикам экспериментов и анализов (Экспериментальная часть, 20 подразделов), Результатов и их обсуждения (21 подраздел), Списка сокращений и условных обозначений, Списка использованных источников, а также Приложений. Материалы проиллюстрированы 58 рисунками и/или сведены в 11 таблицах в основной части диссертационной работы. Ключевые элементы диссертации изложены на 132 страницах, дополнительно включены Приложение A с описанием разновидностей полимеров и условий их синтеза и Приложения B— $\Gamma$  с результатами термогравиметрического анализа полимеров, синтезированных в разных реакционных условиях. Итого вместе с Приложениями A— $\Gamma$  — 140 страниц текста диссертации. Список использованных источников (список литературы) состоит из внушительных 165 ссылок на первоисточники, охватывая временной период с 1938 по 2024 гг., но с преобладанием работ за последние 20 лет. По

теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК, или реферируемых в базах Web of Science и Scopus. Практические результаты были также представлены в материалах 14 международных и российский конференций.

Во Введение включены все основные элементы диссертационной работы: обоснована Актуальность темы исследования, оценена Степень разработанности темы исследования, сформулированы Цель работы и задачи исследования, раскрыта Научная новизна работы, а также Теоретическая и практическая значимость работы, описаны Методология и методы исследования, обоснована Степень достоверности и представлены данные по Апробация результатов. Здесь же представлены Положения, выносимые на защиту, а также указан Личный вклад автора.

В первой главе (Литературный обзор) даны общие характеристики и особенности реакций кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека, описаны общепринятые механизмы этих превращений и некоторые экспериментальные подходы, применяемые при изучении кинетики. В разделе также обобщены данные о наиболее часто применяемых катализаторах реакций кросс-сочетания, включая разные формы палладиевых катализаторов. Отдельное внимание уделено гетерогенным катализаторам на полимерных носителях и рассмотрена возможность одностадийного синтеза конкретно аморфных пористых ароматических полимеров посредством известной реакции алкилирования по Фриделю—Крафтсу.

Во второй главе (Экспериментальная часть, «Методы и методики экспериментов и анализов») приведены методики одностадийного синтеза исходных полимерных носителей с вовлечением основного сшивающего агента диметоксиметана и пост-полимеризационной химической модификации носителей (нитрование, сульфирование). Важное место здесь занимают методики нанесения на полимерную матрицу палладиевых предшественников и их последующего восстановления с формированием металлических наночастиц палладия. Приведено описание методик тестирования и оценки стабильности катализаторов в реакции кросс-сочетания Сузуки, а также реакций Соногаширы и Хека. Касательно физико-химических и спектральных методов, применённых в работе, даются методики ГХ-МС анализа реакционных смесей, описаны методики низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа  $(T\Gamma A),$ рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), инфракрасной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии  $(\Pi P \ni M),$ совмещённой энергодисперсионным анализом.

В третьей главе («Результаты и их обсуждение») описаны особенности строения ароматических полимерных носителей, полученных методом алкильной сшивки мономерных звеньев посредством реакции алкилирования в ароматическое кольцо по Фриделю-Крафтсу при катализе преимущественно безводным FeCl<sub>3</sub>, сделана оценка влияния реакционных параметров на морфологические и структурные свойства синтезированных полимеров, в том числе — на их потенцию в качестве носителей металлических каталитических систем на основе палладия (Pd<sup>2+</sup> или Pd<sup>0</sup>). Важным моментом являлись попытки выявить корреляцию между химическим составом поверхности полимерных носителей (включая присутствие здесь дополнительных функциональных групп и гетероатомов) и их способностью к эффективному закреплению

наночастиц палладия на этой поверхности. Логическим завершением стало рассмотрение результатов экспериментального тестирования новосозданных каталитических систем в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека.

Наиболее значимыми и важными с научной и прикладной точек зрения являются следующие достижения соискателя, исчерпывающе подтверждённые и представленные в работе:

- выявлен наиболее предпочтительный структурный тип ароматических мономеров, в реакциях которых с диметоксиметаном при катализе безводным FeCl<sub>3</sub> удалось получить полимеры, пригодные для использования в качестве носителей металлических наночастиц палладия;
- показана возможность пост-полимеризационной химической модификации носителей через реакции ароматического сульфирования, нитрования, а также последующего частичного восстановления поверхности нитрополимеров,
- отработана процедура и последовательность изучения и описания физикохимических свойств синтезированных палладий-содержащих каталитических систем на основе пористых ароматических полимерных носителей с применением комплекса спектральных и иных методов исследования;
- экспериментально определены реакционные условия осуществления реакции Сузуки с применением синтезированных палладиевых каталитических систем на основе пористых ароматических полимеров.

К изложенному материалу, к некоторым из выполненных работ и полученных результатов, а также в отношении отдельных описательных частей диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний, на которые необходимо предметно ответить:

- 1. В разделе «2.1 Методика синтеза полимерных носителей каталитических систем» и далее по тексту указано, что в реакции растворителем являлся 1,2-дихлорэтан (стр. 33) или 1,2-дибромэтан (стр. 58), каждый из которых теоретически мог выступать алкилирующим (сшивающим) агентом в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу. Первый вопрос: не наблюдалось в экспериментах с FeCl<sub>3</sub> (с основным катализатором) участия растворителя в реакции, и, если нет, то почему этого не происходило? Второй вопрос по Рисункам 3.2 (стр. 57) и 3.5 (стр. 60): что означает заключение о том, что хлор и бром связываются с ароматическим кольцом? Происходит хлорирование (бромирование) мономерного звена в ароматическое ядро? По какому механизму это происходит, откуда берётся атакующая галогенирующая частица?
- 2. В разделе «2.2 Методика синтеза палладий-содержащих катализаторов для реакций кросс-сочетания» указано, что синтез катализаторов осуществлялся методом пропитки по влагоёмкости с получением загрузки 1 масс.% по палладию. Однако каждый использованный полимерный носитель имел свой конкретный объём пор (приводятся данные об удельном объёме микропор для каждого из носителей), поэтому для каждого из них был нужен свой определённый объём раствора с нужной концентрацией соединения палладия. Вопрос: как

- варьировалась концентрация предшественника палладия? Делался ли предварительный анализ с оценкой влагоёмкости каждого образца?
- 3. Таблица 3.3 (стр. 60) и связанный с нею текст. Заключение о том, что увеличение концентрации FeCl<sub>3</sub> приводит к увеличению удельной площади поверхности (УПП) и удельному объёму микропор, построено на трёх концентрациях, причём за оптимальную принята максимальная из них. Вопрос: почему не было исследовано влияние ещё большего количества FeCl<sub>3</sub>?
- 4. При обсуждении данных ИК-спектроскопии для синтезированных полимеров (стр. 63–66) делается отнесение наблюдаемых полос к конкретным функциональным группам или фрагментам полимерных молекул. Так, «полосы при 1770, 1725 и 1700 см<sup>-1</sup>» приписаны валентным колебаниям С=О кето- и карбоксильных групп «Аr-O-C(O)-R; Ar-C(O)-O-R; и Аr-COOH» (цитата), но при этом не даётся никаких пояснений, откуда могли возникнуть карбоксильные или сложноэфирные группы в полимере. Первый вопрос: что является химическим источником-предшественником карбоксильных групп и как эти группы внедряются в ароматическое ядро? Сюда же: сделав отнесения полос поглощения «1267 см<sup>-1</sup> (Аr-C(O)-O-R), 1190 см<sup>-1</sup> (Аr-O-C(O)-R) и 1105 см<sup>-1</sup> (Аr-O-CH<sub>2</sub>-R)», почему не рассматривается возможность попадания в эту область полос поглощения исходного диметоксиметана, оставшегося в матрице полимера?

Выявляя взаимосвязь между интенсивностью сигнала в ИК-спектрах и количеством диметоксиметана, использованного в реакции, для количественных оценок выбрана полоса поглощения 2924 см<sup>-1</sup>, но не сделано её отнесение и не обоснована целесообразность этого выбора. Второй вопрос: почему выбор пал именно на эту полосу поглощения и где уверенность, что эта полоса поглощения не от исходного диметоксиметана, оставшегося в матрице полимера? Кстати, в пользу последнего предположения может говорить результат термогравиметрического анализа: «...С увеличением количества метилаля возрастает потносительно невысоких температурах термодеструкции возрастает из-за повышенного количества диметоксиметана, оставшегося в матрице полимера.

- 5. Раздел «3.4 Каталитические системы, синтезированные на основе полученных полимеров» и последующие. В описанных образцах катализатора везде говорится про 1% нанесённого палладия, но нигде не сказано, каким образом была подтверждена эта концентрация. Вопрос: каким методом анализа это было доказано и с какой точностью?
- 6. Стр. 75. Говорится про образцы катализаторов, предварительно восстановленные водородом, и отмечается, что восстановление с помощью NaBH<sub>4</sub> было нежелательным ввиду того, что такая обработка *«могла оказать влияние на полимеры»* (цитата). Вопрос: о каком *«влиянии»* идёт речь о химическом восстановлении функциональных групп с помощью NaBH<sub>4</sub>? Тогда какие функциональные группы в синтезированных полимерах могут восстанавливаться с помощью NaBH<sub>4</sub>, но не могут гидрироваться под действием H<sub>2</sub>?
- 7. На рисунке 3.21 (стр. 79) приведены размеры металлических частиц палладия в восстановленных катализаторах. Наименьший средний размер металлических частиц палладия в восстановленных катализаторах составляет 3 нм, а, согласно стандартной

- классификации пор, микропоры имеют размер менее 2 нм. Диссертант всё время демонстрирует заинтересованность в получении полимеров с высокой *микропористостью* (а не с мезо- или макропористостью, см., например, текст на стр. 55). **Вопрос**: как повышенная микропористость носителя влияет на способность к закреплению наночастиц палладия и на каталитическую активность последних, если эти частицы не могут располагаться в микропорах из-за своих размеров?
- 8. Раздел «3.4.3 Результаты исследования синтезированных катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии», стр. 80-81. Ввиду отсутствия в диссертации исходных спектров РФЭС и каких-либо литературных ссылок на классические работы, нет уверенности в корректности выполненной деконволюции и правомочности отнесения полос. Вопрос: почему при описании результатов, полученных методом РФЭС, для образцов 1%-Pd/SHФ120-R и 1%-Pd/NHФ120-R утверждается о наличии только двух форм палладия Pd<sup>0</sup> (335.8 эВ) и PdO (337.0–337.4 эВ), а для образцов 1%-Pd/HЛ60-R, 1%-Pd/HФ120-R и 1%-Pd/HФ60-R говорится уже о трёх формах (Pd<sup>0</sup>, PdO и Pd(OAc)<sub>2</sub>)? С чем может быть связана стабильность исходного Pd(OAc)<sub>2</sub> в этих образцах по отношению к восстановлению ионов Pd<sup>2+</sup>? Почему заключения сделаны с оговорками «может соответствовать» и «вероятно»?
- 9. Рисунки 3.23–3.26, стр. 83–86. Кинетические кривые для невосстановленных и восстановленных с помощью NaBH<sub>4</sub> катализаторов однозначно указывают на то, что использование невосстановленных образцов приводит к более быстрой конверсии исходного арилгалогенида и высокой селективности. Одной из причин может являться вымывание Pd(OAc)<sub>2</sub> полярным растворителем в раствор (личинг) и последующее протекание уже гомогенно-катализируемого кросс-сочетания. Вопрос: был ли провёл анализ жидкой фазы реакционной смеси на предмет наличия растворённых соединений палладия (например, с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой)?
- 10. Фиксация быстрой дезактивации катализаторов на основе гетероароматических полимеров (индола, карбазола) в щелочных условиях, стр. 89–90. **Вопрос**: исследовали ли вопрос, какая химическая реакция может протекать между NaOH (или другой щёлочью) и указанными гетероциклами, которая способна приводить к разрушению микропористости полимера или способна другим способом дезактивировать катализатор?
- 11. Комментарии-замечания по Разделу «3.5.1.1 Исследование стабильности каталитических систем». Раздел смотрится очень противоречиво по своему содержанию. Данные Таблицы 3.9 (стр. 91) показывают, что синтезированные катализаторы резко теряют свою активность в реакции Сузуки даже после однократного применения. Идея корреляции между активностью катализатора и содержанием кислорода на его поверхности (Рисунок 3.30, стр. 92) не в полной мере обоснована. Например, должно быть серьёзное различие в содержании кислорода в образцах 1%-Pd/NHФ120 и 1%-Pd/NHФ120-R, связанное с восстановлением образца 1%-Pd/NHФ120 раствором NaBH₄, приводящему к частичному восстановлению NO₂ → —NH₂ на поверхности (а рост количества амино-групп подтверждает Рисунок 3.18В, стр. 76), т.е. содержание кислорода на поверхности полимера 1%-Pd/NHФ120-R в сравнении с исходным 1%-Pd/NHФ120 должно быть существенно ниже. Удержание частиц палладия и их стабилизацию в матрице восстановленного полимера 1%-Pd/NHФ120-R гораздо эффективнее

должны были бы выполнять именно амино-группы, чем исходные нитро-группы, но такой вариант вообще не обсуждается в тексте. Возможный контраргумент в виде Рисунков 3.31В и 3.32В, где наблюдается заметное снижение количества палладия, не принимается, т.к. в Экспериментальной части диссертации отсутствует методика рециклинга катализатора в реакции Сузуки, в результате которого и могла произойти потеря палладия. Дополнительный аргумент про наличие натрия на поверхности (источник которого – использованные причиной и/или NaBH<sub>4</sub>), который «может служсить дезактиваиии катализаторов» (цитата, стр. 93), смотрится надуманно без упоминания и обсуждения влияния большого количества остаточного хлора на поверхности (сравни с данными Рисунка 3.38 В+Г, стр. 101, и текстом далее на стр. 103 - «хлорид-ионы способны участвовать в образовании анионного соединения  $\lceil Pd^0Cl(L)_2 \rceil^- \gg$ ). Почему влияние функциональных групп модифицированного (и/или восстановленного) носителя на дисперсность металлических наночастиц палладия недостаточно отражено в обсуждении? Почему такой важный для всей диссертационной работы вопрос о высокой нестабильности созданных каталитических систем и резко снижающейся активности по мере их использования совершенно не обсуждался?

12. В разделе «3.5.1.3 Исследование влияния температуры на протекание реакции» проведена оценка начальной скорости реакции по тангенсу угла наклона линейного участка кинетических кривых (Рисунок 3.36, стр. 96). Вопрос: насколько корректно по двум точкам — начальной (нулевой) и одной экспериментальной (5 минут) — на экспоненциальной кривой проводить аппроксимацию прямой линией и какова достоверность рассчитанных таким образом значений кажущейся энергии активации?

Сделанные замечания, несмотря на их важный характер, принципиально не изменяют сути выполненных исследований и новизны полученных результатов, не затрагивают существа положений, выносимых на защиту, и не умоляют важности выявленных закономерностей, связанных с приготовлением гетерогенных катализаторов, не отменяют передового характера научной идеи об использовании пористых ароматических полимеров в качестве перспективных носителей металлических частиц и возможности применения для этих целей реакции Фриделя-Крафтса. Кроме того, объём выполненных экспериментальных исследований и хорошее качество анализа и осмысления практически на всех этапах, высокий уровень готовности текста, изложенного грамотным и понятным языком, и достойное оформление рукописи диссертации не оставляют сомнений в высоких профессиональных навыках соискателя и не снижают общую высокую оценку настоящей работы. Автореферат и публикации по теме диссертации в полном объёме и достоверно отражают основное содержание работы, позволяя сделать те же выводы и обобщения, изложенные в диссертационной работе.

Диссертационная работа соответствует п. 2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования» и п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций,

ускорения известных реакций и повышения их селективности» направлений исследований паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» представляет собой логически завершённую научноработу, решающую задачи создания безлигандных квалификационную катализаторов на пористой матрице ароматических полимеров для их применения в гетерогеннокатализируемых реакциях кросс-сочетания и других родственных превращениях. Полученные результаты важны для разработки и совершенствования гетерогенных катализаторов, нанесённых на аморфные полимерные матрицы-носители. Практический потенциал таких катализаторов может быть очень высоким, прежде всего – в создании новых производств биологически активных веществ.

Основные результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в научных, научно-учебных и научно-производственных организациях, которые занимаются тонким органическим синтезом, детально изучая или применяя на практике гетерогенно-катализируемые реакции С—С сочетания и родственные им, либо которые разрабатывают новые металл-содержащие каталитические системы на основе полимерных носителей — Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН и др.

В целом, диссертационная работа Бахваловой Елены Сергеевны «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» по объёму выполненных экспериментальных исследований, актуальности выбранной проблематики, научной новизне постановки задач, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом №103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а её автор, Бахвалова Елена Сергеевна, заслуживает присуждения искомой учёной степени по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв обсуждён и одобрен на семинаре отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне ИК СО РАН (протокол №12 от 20.11.2024).

Отзыв подготовили:

Заместитель директора ИК СО РАН, руководитель Отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне, д.х.н., проф. РАН

/Мартьянов Олег Николаевич/

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика

Лаврентьева, д. 5, тел.: +7 (383) 326-96-87

Электронная почта: oleg@catalysis.ru

Старший научный сотрудник Отдела физико-химических исследований на уровне, атомно-молекулярном к.х.н. (02.00.03 (1.4.3) - Органическая химия), доцент по специальности

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика

Лаврентьева, д. 5, тел.: +7 (383) 326-97-30

Электронная почта: chibirv@catalysis.ru

Научный сотрудник Отдела физикоисследований атомнохимических на (02.00.15)молекулярном уровне, к.х.н. (1.4.14) – Кинетика и катализ)

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика

Лаврентьева, д. 5, тел.: +7 (383) 326-95-93

Электронная почта: nesterov@catalysis.ru

Подписи д.х.н., проф. РАН Мартьянова О.Н., к.х.н. Нестерова Н.С.,

к.х.н. Чибиряева А.М. заверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, к.х.н.

Чибиряев Андрей Михайлович/

/Нестеров Николай Сергеевич/

/Юрий Владимирович Дубинин/