

Отзыв

На автореферат диссертации Дегтярёвой Евгении Сергеевны «Разработка универсальной каталитической системы для образования связи C-S в реакциях с участием ароматических и алифатических тиолов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Сераорганические соединения широко применяются в органическом синтезе разнообразных продуктов - полимеров, красителей, пестицидов и лекарств. Среди многообразия методов синтеза сераорганических соединений важное значение приобрели подходы, основанные на металл-катализируемых реакциях гидротииолирования алкинов и C-S кросс-сочетания с участием легкодоступных тиолов. Алифатические тиолы в значительных количествах содержатся в нефти, особенно добываемой на территории Российской Федерации. Однако в настоящее время это ценное сераорганическое сырьё используется малоэффективно из-за отсутствия эффективных технологий выделения тиолов и их переработки. Одна из основных идей диссертации состоит в том, что реакции гидротииолирования алкинов и C-S кросс-сочетания в перспективе могут послужить основой для создания процессов выделения тиолов из нефти и, соответственно, новых эффективных технологий глубокой переработки углеводородного сырья. Реакции гидротииолирования и C-S кросс-сочетания весьма чувствительны как к каталитической системе, так и природе тиола. В сравнении с ароматическими тиолами, алифатические тиолы обладают пониженной реакционной способностью и требуют применения более эффективных катализаторов. Поэтому тема диссертации Е.С. Дегтяревой, которая направлена на разработку эффективных и универсальных каталитических систем для процессов гидротииолирования и C-S кросс-сочетания, является актуальной и практически значимой.

В диссертации Е.С. Дегтяревой разработана новая каталитическая система на основе комплексов палладия с N-гетероциклическими карбенами (NHC), которая эффективна для гидротииолирования алкинов с участием как ароматических, так и алифатических тиолов. Обоснован механизм этой реакции, показывающий важную роль NHC лигандов в стабилизации активных частиц. Кроме того, установлена высокая эффективность оксидов никеля и меди в качестве катализаторов реакций C-S кросс-сочетания. При этом впервые доказано, что оксид меди является лишь источником гомогенных активных частиц – растворимых тиолятных комплексов меди, а состояние его поверхности не оказывает существенного влияния на каталитическую активность. Этот результат важен как в теоретическом, так и практическом плане для целенаправленного дизайна металл-оксидных катализаторов тиолирования. Также важным практическим результатом диссертации является демонстрация возможности выделения тиолов из нефти с помощью реакций гидротииолирования алкинов, что открывает перспективы для разработки новых технологий глубокой переработки углеводородного сырья.

Хочется подчеркнуть, что результаты исследований прошли апробацию на международных и российских научных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах.

В качестве замечания по автореферату отметим, что автор делает вывод о значительно меньшей активности оксида никеля по сравнению с оксидом меди в синтезе

диарилсульфидов, ссылаясь на литературные данные. Однако экспериментальные величины выходов продуктов для обеих каталитических систем, NiO и CuO, близки (таблица 2 автореферата). Кроме того, для оксида меди в последующих разделах указаны более жесткие условия синтеза (выше температура и длительность процесса), использование дорогостоящего основания (карбонат цезия вместо карбоната калия). Автору следовало в большей степени обосновать преимущества оксида меди перед оксидом никеля в качестве катализатора C-S кросс-сочетания.

Несмотря на высказанные замечания, достоверность основных результатов и выводов, представленных в автореферате, не вызывает сомнений.

Считаю, что диссертационная работа Дегтярёвой Евгении Сергеевны «Разработка универсальной каталитической системы для образования связи C-S в реакциях с участием ароматических и алифатических тиолов» полностью соответствует квалификационным критериям, установленным для кандидатских диссертаций Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 "О порядке присуждения ученых степеней" с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335. Диссертация Дегтяревой Е.С. содержит решение научной задачи создания эффективных каталитических систем для реакций гидротииолирования алкинов и C-S кросс-сочетания, которая имеет важное значение для развития химии сераорганических соединений.

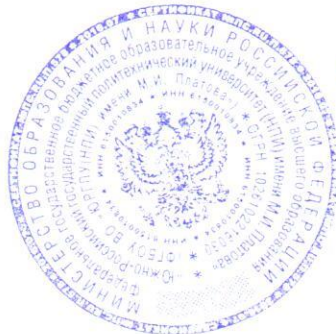
Автор диссертации, Дегтярёва Евгения Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «Органическая химия».

Профессор кафедры «Химические технологии»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова», доктор химических наук
(специальность 02.00.03 - Органическая химия),
профессор

Ефим Шоломович Каган

Почтовый адрес: 346428, Ростовская обл., г.
Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, ЮРГПУ
(НПИ)
тел.: 8(86352)55339
e-mail: kagan29@mail.ru

Подпись д.х.н., профессора Кагана Е.Ш. заверяю
Ученый секретарь
ученого совета ЮРГПУ (НПИ)



Н.Н. Холодкова