

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Дегтярёвой Евгении Сергеевны**  
«Разработка универсальной каталитической системы для образования  
связи C-S в реакциях с участием ароматических и алифатических тиолов»  
Специальность 02.00.03 – Органическая химия

Представленная к рассмотрению диссертационная работа посвящена изучению возможности создания универсальных каталитических систем для селективного образования связи C-S в реакциях с участием соединений, содержащих меркапто-функцию -SH. В качестве модельных выбраны реакции гидротиолирования и кросс-сочетания. При этом, рассматриваются, как алифатические тиолы (меркаптаны) так и тиофенолы. В качестве субстратов реакций выбраны терминальные алкины, для первой реакции и галогенарены для второй. Такое широкое варьирование заместителей в субстратах и реагентах позволяет корректно оценить границы применимости металлокомплексных каталитических систем, исследуемых в работе.

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений, так как создание универсальных каталитических систем для формирования C-S связей является чрезвычайно востребованной в современном органическом синтезе, особенно в сфере синтеза органических соединений с заданными свойствами. Более того, региоселективное формирование винильных систем, содержащих атом серы в  $\alpha$ -положении к двойной связи будет интересно для создания новых блоков в исследовании реакций циклоприсоединения и формирования новых гетероциклических серу-содержащих систем.

Научная новизна работы состоит в создании высокоэффективной методики селективного (протекающего в соответствии с правилом Марковникова) гидротиолирования алкинов с использованием каталитической системы на основе N-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (Pd-NHC). Не менее важно проведенное в работе сравнительное исследование каталитической активности соединений Pd, Ni и Cu в реакциях гидротиолирования и C-S кросс-сочетания. При этом, впервые обнаружена возможность синтеза арилсульфидов с использованием оксида никеля в реакциях образования связи углерод-сера.

В работе предложены механизмы реакций, особое внимание уделено роли тиолятных комплексов в предполагаемых механизмах. Достоверность предположений о механизмах реакций, вытекающие из экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, базирующихся на методах ЯМР-спектроскопии и РСА.

Помимо задач, лежащих в области фундаментальной науки, представленная работа предполагает решение прикладной проблемы проведения реакции

гидротииолирования с использованием разработанной каталитической системы в среде нефти при концентрации тиолов от 0,01 %, что является интересным для современной нефтехимии тяжелой и сланцевой нефти, богатой серосодержащими соединениями. Для анализа подобных многокомпонентных реакционных смесей с низкой концентрацией реагентов был предложен масс-спектрометрический метод, основанный на применении легкоионизирующихся алкинов.

Представленные в работе результаты достоверны, выводы и предположения обоснованы. В качестве замечания необходимо отметить следующее: при сравнении реакций гидротииолирования и кросс-сочетания не указано, имеет ли реакция гидротииолирования преимущества перед кросс-сочетанием во всех случаях или каждая из реакций имеет свои области применения.

Указанное замечание не снижает общей ценности диссертационной работы и не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Таким образом, исходя из представленных в автореферате сведений, очевидно, что диссертация написана на высоком научном уровне, соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России, а ее автор Дегтярёва Евгения Сергеевна заслуживает присуждения ей степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Папонов Борис Владимирович  
к.х.н., с.н.с лаборатории оргсинтеза и  
ЯМР спектроскопии НИУ БелГУ

Россия,  
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85,  
федеральное государственное  
автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Белгородский государственный  
национальный исследовательский  
университет» (НИУ «БелГУ»)

Тел: (4722) 30-12-11

raponov@bsu.edu.ru



Подпись Б.В. Папонова заверяю