

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Шлапакова Никиты Сергеевича
«Фоторедокс-кatalитические системы для стерео-регио- и хемо-селективного
образования связи $C(sp^2)-S$ » на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Работа Шлапакова Никиты Сергеевича посвящена разработке новых фоторедокс-катализитических систем, позволяющих синтезировать ряд органических продуктов без применения комплексов на основе благородных металлов. Имеющийся сегодня подход к а-винилсульфидам предполагает реакции кросс-сочетания арил- или винил-галогенидов с тиолами. Для успешной реализации данного подхода обычно необходимы благородные металлы и специфические лиганды. Фоторедокс-катализ открывает доступ к желаемым продуктам, недоступным по алгоритмам классической органической химии. Во многом это обусловлено мягкими условиями протекания процессов вследствие инициации реакций светом. Непосредственной целью работы являлась разработка фоторедокс-катализитических методов для синтеза соединений со связью $C(sp^2)-S$ в отсутствие комплексов благородных металлов.

В ходе выполнения диссертационного исследования был решен ряд важных и актуальных для современной органической химии задач:

- разработан подход к а-винилсульфидам с детальным исследованием π^* -механизма, в ходе которого были идентифицированы и охарактеризованы π^* -анион-радикалы, генерируемые в ходе атаки винильных радикалов тиолят-анионами;
- осуществлен направленный синтез полифункциональных диенов с последующим исследованием механизма;
- проведена реакция кросс-сочетания тиолов и арилбромидов с использованием солей никеля(II) и фотокатализатора в отсутствие оснований и лигандов.

К существенным достоинствам проведенной работы можно отнести:

- очень большой объем проделанной квалифицированной синтетической работы, в ходе которой были получены различные соединения, в том числе, новые, с полной последующей характеризацией и анализом структуры;
- логически правильно выстроенные оптимизационные эксперименты с явной демонстрацией зависимости «условия/выход»;
- разработка уникальных подходов на основе трехкомпонентного сочетания, промотируемого зеленым светом, что позволило получить синтетически сложные продукты в одну стадию;
- детальные расшифровки масс-спектров высокого разрешения, вносящие существенное понимание в механизм реакций;

- удачный выбор экспериментальных серий с меченными продуктами для исследования механизмов реакций.

Достоверность приведенных экспериментальных данных и результатов не вызывает сомнений, поскольку в ходе работы было использовано современное аналитическое оборудование высокого разрешения, подходящие методы физико-химического анализа, логически выверенные умозаключения и расчеты.

При прочтении автореферата у меня возник единственный вопрос: были ли предприняты попытки ввести в реакцию гидротиолирования в предложенных условиях 4-бром- или 4-иодацетилены? Если да, то были ли при этом обнаружены продукты фрагментации связи арил-галоген?

Данный вопрос носит дискуссионный характер и не влияет на общую высокую оценку работы.

Основные результаты предложенной диссертационной работы опубликованы в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Диссертация Шлапакова Н.С. является полностью завершенным, логически построенным исследованием, подтверждающим высокую научную квалификацию автора. Работа в полной мере соответствует специальности 1.4.3 – Органическая химия. Обоснованием этому служит изложенный материал, относящийся по своему содержанию и сути полностью к органической химии (пп. 2 и 3 паспорта специальности).

Диссертационная работы Шлапакова Никиты Сергеевича соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобразования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Шлапаков Никита Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

д.х.н. (1.4.3 – Органическая химия), профессор Боярский Вадим Павлович
профессор кафедры Физической органической химии
Санкт-Петербургского государственного университета

Телефон раб.: 007-812-3241270 доб. 6013

199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7/9, СПбГУ,
Кафедра физической органической химии
v.boiarskii@spbu.ru

Подпись Боярского В.П. заверяю



И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Боярский
06.10.2023