

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сахаровой Лилии Тимерхановны  
«Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.  
Органическая химия

Каталитические реакции играют исключительно важную роль в химической науке. Наиболее впечатляющим примером катализа является, безусловно, ферментативный катализ, осуществляющийся в живой природе. Не меньшее значение имеют каталитические процессы в промышленности. Не будет большим преувеличением сказать, что развитие органической химии во многом связано именно с развитием и созданием различного рода каталитических реакций. Примечательно, что значительная часть важных как для промышленности, так и лабораторного синтеза процессов катализируется комплексами металлов. При этом одной из важнейших задач при создании новых каталитических систем является установление механизма реакции и выявление факторов, контролирующих её стерео- и региохимический результат. Ярким примером влияния природы катализатора на структуру конечных продуктов является реакция гидротииолирования алкинов, приводящая к важному классу серасодержащих соединений – винилсульфидам. Интерес к ним связан с тем, что они широко применяются в органическом синтезе, в получении биологически активных соединений, в радикальных процессах, а также в полимерной химии. При этом управлять стерео- и региоселективностью реакции можно, изменяя металл или лиганд. Например, каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля позволяют получать винилсульфиды по правилу Марковникова, а продукты присоединения против правила Марковникова могут быть получены в присутствии каталитических систем на основе родия, меди, индия и других металлов. Надо отметить, что реакции, катализируемые палладием, считаются наиболее удобными, предсказуемыми, надежными и простыми в осуществлении синтеза винилсульфидов. В то же время, механизмы этих каталитических процессов остаются малоизученными. Исследования в этой области могут привести к выявлению новых механистических путей, а также промежуточных продуктов для широкого круга субстратов в различных каталитических процессах. Таким образом, важность этих исследований выходит далеко за рамки реакции гидротииолирования.

Учитывая вышесказанное, работа Сахаровой Л.Т., имеющая целью разработку методики для селективного образования связи C-S в реакциях присоединения тиолов к производным циклопропилацетилену, а также изучение механизма этой реакции и анализ факторов, влияющих на хемо- и региоселективность процесса, безусловно, является **актуальной** и **значимой** как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Принципиальных вопросов к существу работы по прочтении автореферата диссертации Сахаровой Л.Т. не возникает. Тем не менее, имеются следующие замечания:

1. На стр. 4-5 автореферата отмечается, что использование ацетонитрила и дихлорметана в качестве растворителя для реакции гидротииолирования циклопропилацетилену приводит к низким выходам желаемого продукта **3a**. Из текста автореферата не вполне понятно, с чем этой связано – с низкой конверсией исходных соединений, либо образованием изомерных продуктов (*E*)- и (*Z*)-**4a**. В целом, стоило бы привести эти данные в таблице 1, что позволило бы оценить влияние условий реакции на её региоселективность.
2. На стр. 10 сообщается, что отбор проб для масс-спектрометрических экспериментов проводили «сразу после нагревания смеси до 100°C». В то же время, как на Схемах 2 и 4, так и в тексте автореферата, а также в таблице 1 указано, что реакции проводились при 70°C. Чем объясняется такое рассогласование?
3. Согласно данным квантовохимических расчетов (стр. 21), взаимодействие соединения **23** как с метильным, так и с фенильным радикалом является термодинамически более выгодным,

чем та же реакция соединения **3a** (хотя, в целом, разница не так и велика – около 4 ккал/моль). В тоже время, экспериментально наблюдаемая реакционная способность этих соединений носит другой характер (стр. 22, схема 11) – соединение **3a** гораздо легче взаимодействует с алкильным радикалом, нежели соединение **23** (выход продуктов составляет 30% и 20%, соответственно, т.е., разница в 1.5 раза – весьма заметная величина). Есть ли какое-либо объяснение этому факту? Проводился ли расчет энергии переходных состояний для этих реакций?

Вышеуказанные замечания не ставят под сомнение основные выводы и результаты представленной диссертационной работы и не влияют на общее благоприятное впечатление. Основные результаты 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.

Считаю, что диссертация Сахаровой Л.Т. 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 Сахаровой Лилии Тимерхановны соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Сахарова Лилия Тимерхановна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», доктор химических наук, 02.00.03 – органическая химия

Газизов Альмир Сабирович



Газизов Альмир Сабирович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, e-mail: [agazizov@iopc.ru](mailto:agazizov@iopc.ru), тел.: (843)272-73-24