

## 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

Диссертационная работа Сахаровой Л.Т. посвящена актуальной проблеме создания универсальной каталитической системы для проведения селективного гидротииолирования с целью получения винилсульфидов с высокими выходами. Целью работы автор ставит разработку методики для селективного образования связи C-S в реакциях присоединения, а также изучение механизма реакции, для установления роли димерных комплексов палладия, образующихся в ходе реакции.

В результате проведенной работы автором была предложена эффективная каталитическая система на основе карбенового комплекса палладия для селективного синтеза различных винилсульфидов, эффективность которой была подтверждена экспериментально и теоретически. Особо стоит отметить детальное исследование механизма реакции, определившее роль димерных комплексов палладия, образующихся из предшественника катализатора Pd/NHC в реакции гидротииолирования. Автором впервые были изучены динамические эффекты на стадии внедрения алкина по связи Pd-S. Проведен сравнительный анализ реакционной способности в зависимости от типа радикальных частиц. С помощью квантово-химического моделирования было обнаружено, что атом серы может блокировать делокализацию неспаренных электронов в молекуле и тем самым может влиять на ход радикального процесса.

Высокую актуальность с точки зрения практической значимости представляет предложенный диссертантом метод синтеза циклопропилзамещенных производных винилсульфидов, являющихся значимыми субстратами для органического синтеза, получения биологически активных соединений и для материаловедения. Детально изучена стадия внедрения алкина и определены ключевые факторы влияющие на селективность реакции. На примере реакции гидротииолирования описана роль димерных комплексов палладия в каталитическом цикле. Объяснено, как природа NHC лиганда влияет на возможность образования биядерных каталитических систем. Показано, что димерные комплексы участвуют в каталитическом цикле и являются более эффективными в реакциях гидротииолирования по сравнению с мономерными формами катализатора.

Автором было доказано, что реакция присоединения тиолов к алкинам идет через стадию внедрения по связи Pd-S. Впервые с помощью молекулярной динамики были выявлены ключевые особенности стадии внедрения алкина. Моделирование процесса показало, что внедрение происходит по асинхронному механизму

Автором выполнен большой объем экспериментальной работы, Разработан высокоэффективный способ для селективного гидротииолирования производных циклопропилацетилена с использованием комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC). В результате практического приложения подобранной методики синтезировано более 50 новых соединений с селективностью 99% и с выходами от 50% до 99%.

Выводы диссертации являются логичными, обоснованными, базируются на собственных экспериментальных данных. Результаты, представленные автором,

прошли достаточно широкую апробацию в виде публикаций и обсуждений в виде докладов на различных всероссийских и международных конференциях.

Представленная работа является интересным, целостным, актуальным исследованием. Автореферат оформлен аккуратно и грамотно. Автору удалось в полном объеме достигнуть поставленных целей. Выводы достоверны и подтверждены рядом физико-химических методов. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 3 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, и 5 тезисах докладов.

При прочтении автореферата возникло несколько замечаний и вопросов. В автореферате неудобно расположена нумерация страниц. В автореферате на странице 16 начинается обсуждение молекулярного моделирования процессов гидротирования методом функционала плотности, однако отсутствуют условия в которых производились расчёты, например, выбранный базис для расчётов.

Однако все эти замечания не являются существенными и не снижают ценности работы, представляющей целенаправленное, важное и интересное исследование. Считаю, что диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842) в текущей редакции, а её автор, Сахарова Лилия Тиммерхановна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Доцент кафедры органической и  
медицинской химии КФУ Химического  
института им. А. М. Бутлерова,  
кандидат химических наук

Дмитрий Николаевич Шурпик  
8 декабря 2023 г.

Почтовый адрес: 420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29  
Телефон : +7 (843) 233-74-63. Адрес электронной почты: DNShurpik@mail.ru  
Казанский Федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова

Подпись Д. Н. Шурпика заверяю:

