

ОТЗЫВ

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

Интенсивное развитие современных технологий, основанных на тонком органическом синтезе и востребованных в областях полимерных, биологически активных, лекарственных и иных практически полезных материалов, требует создания эффективных методик получения соединений с заданными структурными параметрами и функциональными свойствами. Одним из важнейших классов подобных веществ выступают серосодержащие соединения, синтез которых является сложной задачей, реализуемой преимущественно посредством трудоёмких и затратных металл-катализируемых реакций присоединения тиолов к непредельным соединениям или их кросс-сочетания с галогенсодержащими субстратами. Поэтому не вызывает сомнения актуальность диссертационной работы Шлапакова Н.С., цель которой заключается в разработке эффективных и селективных фоторедокс-катализируемых методов синтеза содержащих $C(sp^2)$ -S-связь продуктов без использования комплексов благородных металлов.

Автором проведена обширная систематическая исследовательская работа, включающая полный цикл синтеза большого числа органических соединений – целевых и побочных продуктов реакций гидротиолирования алкинов и кросс-сочетания арилбромидов с тиолами в условиях фоторедокс-катализа; а также подробно изучены механизмы проводимых реакций. При этом достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как в работе использованы современные методы установления структуры органических соединений (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, изотопные метки, *ex situ*-эксперименты и т.д.), а предполагаемые механизмы подтверждены теоретическими расчётами. В то же время, важным практическим результатом является создание относительно простых и доступных методик, позволяющих с высокими выходами и вариативностью получать серосодержащие соединения сложной структуры.

Результаты, представленные в автореферате, структурированы в соответствии с поставленными задачами и изложены последовательно. Тем не менее, при его прочтении возникает несколько вопросов и замечаний:

1. При изучении механизма фотокаталитического гидротиолирования алкинов и, в частности, ключевых интермедиатов, установлено формирование анион-радикалов. Предпринимались ли попытки установить природу и строение искомым парамагнитных

полупродуктов прямым методом – электронным парамагнитным резонансом (*in situ*, с использованием спиновых ловушек или т.п.)?

2. На схеме 5 (стр. 7) и схеме 6 (стр. 9) структуры анион-радикалов **R2** изображены с sp^2 -гибридизованными атомами углерода на предполагаемых радикальном и анионном центрах, в то время как на рисунке 3 (стр. 11) аналогичные атомы углерода в анион-радикале **R2** имеют sp^3 -гибридизацию, исходя из предложенной структуры. Чем можно объяснить эти различия?

3. В тексте автореферата имеется ссылка на соединение **3qa** (стр. 9), вместе с тем, на схемах не приводится структура с таким обозначением.

Необходимо отметить, что приведенные выше замечания и вопросы не являются критичными и не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы, решающую одну из актуальных проблем по разработке эффективных и широко доступных подходов по формированию C–S связей, имеющих существенное значение для развития рациональных путей синтеза сложных серосодержащих ароматических молекул и установления стереохимических закономерностей используемых для этих целей реакций.

В целом, исходя из анализа автореферата, диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой и отвечает предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук требованиям, а также соответствует пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, а её автор – Шлапаков Никита Сергеевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Старший научный сотрудник отдела материаловедения и физико-химических методов исследования Центра новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал),

кандидат химических наук

Вячеслав Леонидович Юрпалов

(02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия)

12.10.2023 г.

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал), (ЦНХТ ИК СО РАН)

Почтовый адрес: 644040, Омская обл., г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

тел: +7(3812) 67-33-32, e-mail: direct@ihcp.ru, официальный сайт: www.catalysis.ru

Подпись к.х.н. Юрпалова В.Л. заверяю

Ученый секретарь ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н.



А.В. Сырьева