

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Чусов Денис Александрович, доктор химических наук, заведующий лабораторией №103 ИНЭОС РАН им. А.Н.Несмеянова, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Сахаровой Лилии Тимерхановны на тему: «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 –органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152–ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук, заведующий лабораторией №103 ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова
РАН

Подпись д.х.н. Д.А. Чусова удостоверяю
Ученый секретарь, к.х.н.



Д.А. Чусов

Е.Н. Гулакова

12 декабря 2023 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Сахаровой Лилии Тимерхановны
 «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и
 региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод» по
 специальности 1.4.3 – органическая химия
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Чусов Денис Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	Лаборатория стереохимии металлоорганических соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Веб-сайт	larina@ineos.ac.ru
Телефон	(499) 135-92-02
Адрес электронной почты	Denis.chusov@gmail.com
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	Jie Gao, Rui Ma, Fairoosa Poovan, Lan Zhang, Hanan Atia, Narayana V. Kalevaru, Wenjing Sun, Sebastian Wohlrab, Denis A. Chusov, Ning Wang, Rajenahally V. Jagadeesh, Matthias Beller Nature Communications, 2023, 14, 5013

DOI: 10.1038/s41467-023-40614-1, Impact Factor: 16.6

Mikhail A. Losev, Andrey Kozlov, Vladimir B. Kharitonov, Oleg I Afanasyev, Fedor S. Kliuev, Natalya Khrushcheva, Ludmila A. Bulygina, Dmitry A Loginov and Denis Chusov
Org. Biomol. Chem., 2023, 21, 8477 – 8481
DOI: 10.1039/D3OB01452E, Impact Factor: 3.2

Klim O. Biriukov, Svetlana A. Belova, Semyon V. Dudkin, Oleg I. Afanasyev, Maria Godovikova, Denis Chusov
Molecular Catalysis, 2023, 549, 113432
DOI: 10.1016/j.mcat.2023.113432, Impact Factor: 4.6

Denis Chusov, Gary A. Molander, Virginie Ratovelomanana-Vidal, Olivier Riant, Emmanuelle Schulz
ACS Catal. 2023, 13, 11494–11508
DOI: 10.1021/acscatal.3c02965, Impact Factor: 12.9

Sofiya A. Runikhina, Oleg I. Afanasyev, Ekaterina A. Kuchuk, Dmitry S. Perekalin, Rajenahally V. Jagadeesh, Matthias Beller, Denis Chusov
Chem. Sci., 2023, 14, 4346-4350
DOI: 10.1039/D3SC00257H, Impact Factor: 8.4

Fedor Kliuev, Anton Kuznetsov, Oleg I. Afanasyev, Sofiya A. Runikhina, Ekaterina Kuchuk, Evgeniya Podyacheva, Alexey A. Tsygankov Denis Chusov
Org. Lett., 2022, 24, 42, 7717–772
DOI: 10.1021/acs.orglett.2c02807 Impact Factor: 5.2

Oleg I. Afanasyev, Fedor Kliuev, Alexey

Tsygankov, Yulia Nelyubina, Evgenii Gutsul, Valentin Novikov, Denis Chusov
Journal of Organic Chemistry 2022; 87, 18, 12182-12195
DOI: 10.1021/acs.joc.2c01339, Impact Factor: 3.6

Andrey S. Kozlov Oleg I. Afanasyev, Denis Chusov
Journal of Catalysis, 2022, 413, 1070-1076
DOI: 10.1016/j.jcat.2022.08.014 Impact Factor: 7.3

Evgeniya Podyacheva, Oleg I. Afanasyev, Dmitry V. Vasilyev, Denis Chusov
ACS Catal., 2022, 12, 12, 7142–7198
DOI: 10.1021/acscatal.2c01133 Impact Factor: 12.9

Evgeniya Podyacheva, Oleg I. Afanasyev, Vladimir S. Ostrovskii, Denis Chusov
ACS Catal., 2022, 12, 9, 5145–5154
DOI: 10.1021/acscatal.2c01000 Impact Factor: 12.9

Artemy R. Fatkulin, Oleg I. Afanasyev, Alexey A. Tsygankov, Denis Chusov
Journal of Catalysis, 2022, 405, 404–409
DOI: 10.1016/j.jcat.2021.12.018 Impact Factor: 7.3

Alexey A. Tsygankov, Denis Chusov
ACS Catal., 2021, 11, 21, 13077–13084
DOI: 10.1021/acscatal.1c03785 Impact Factor: 12.9

Nikita M. Ankudinov, Denis A. Chusov, Yulia V. Nelyubina, Dmitry Perekalin
Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 18712 - 18720.
DOI: 10.1002/anie.202105179, Impact Factor:

	<p>16.8</p> <p>Klim Biriukov, Mikhail M. Vinogradov, Oleg I. Afanasyev, Dmitry V. Vasilyev, Alexey A. Tsygankov, Maria Godovikova, Yulia V. Nelyubina, Dmitry A. Loginov, Denis Chusov Catalysis Science & Technology, 2021, 11, 4922 - 4930 DOI: 10.1039/D1CY00695A, Impact factor: 5.0</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования	Не являюсь

науки Российской Федерации?	
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь



_____ / Чусов Д. А.

Подпись д.х.н. Д.А. Чусова удостоверяю
Ученый секретарь, к.х.н.



_____ / Е.Н. Гулакова

«12» декабря 2023 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сахаровой Лилии Тимерхановны “Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Диссертационное исследование Сахаровой Л.Т. посвящено важной, интересной и актуальной области современной химии – созданию селективных подходов к гидротииолированию алкинов. Фундаментальное значение работы связано с пониманием механизма и поведения каталитических частиц на основе палладия. Прикладное значение работы состоит в создании экспериментальных протоколов проведения хемо- и региоселективного получения снтиолов, которые представляют промышленный интерес.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 219 наименований.

В литературном обзоре собрано и описано большинство известных на данный момент работ по методам каталитического кросс-сочетания тиолов и селенолов с винилгалогенидами и арилгалогенидами, а также присоединению тиолов, дисульфидов, селенолов, диселенидов к алкинам. Представленный обзор логически связан с проведенным диссертационным исследованием.

Обсуждение результатов логически разбито на девять разделов: каталитическое гидротииолирование производных циклопропилацетиленов, изучение природы комплексов палладия в реакции гидротииолирования, изучение механизма реакции с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения и ^{13}C ЯМР спектроскопии, изучение механизма методами молекулярного моделирования, экспериментальное исследование стадии активации алкина, теоретическое моделирование стадии активации алкина, моделирование стадии активации алкина методами молекулярной динамики, изучение превращений циклопропилвинилсульфидов в радикальных реакциях, экспериментальное изучение реакционной способности винилсульфидов в радикальных реакциях.

Отдельно стоит отметить, показанную автором вариативность использования функциональных групп. Автор показал возможность использования субстратов со спиртовой, амина, амидной, сложноэфирной группами, с БОК-защитной группой, с циклопропановым кольцом. Автор использовал для исследования самые разнообразные инструменты, включая онлайн масс-спектрометрию высокого разрешения, ЯМР мониторинг,

эксперименты с изотопными метками, молекулярное моделирование, расчет профиля потенциальной энергии реакции.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных автором соединений надежно подтверждено данными элементного анализа, спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F масс-спектрометрии высокого разрешения. Для установления строения ключевых соединений проведен также рентгеноструктурный анализ. На сегодняшний день редкость, когда автор выверяет рассчитанные массы для масс-спектров высокого разрешения с точностью до электрона. В данном диссертационном исследовании не только учтена масса электрона, но и указана погрешность между рассчитанными и экспериментальными данными.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в трех научных статьях, две из которых в журнале *ACS Catalysis*. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Сахаровой Л. Т. синтетические методы могут быть с успехом использованы на Химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Поскольку у автора есть возможность следить за кинетикой процесса, хорошо бы было изучить порядок по палладию. Таким образом, можно подтвердить, что моноядерные или биядерные частицы являются основными действующими катализаторами.
2. Интересным представляется изучить влияние концентрации на селективность процесса.
3. Поскольку автор занимается изучением механизма реакции, преимуществом и недостатком подходов, следовало больше внимания уделить субстратам с различными фрагментами, которые могут обладать различной реакционной способностью. Например, енинам и субстратам, в которых одновременно присутствует интернальная и терминальная тройная связь.
4. При оптимизации условий реакции (таблица 1) выход реакции за 1 час (строка 16) составляет 99%, в тех же условиях, но за 3 часа (строка 12) выход падает до 83%. Следовало бы обсудить, во что превращается целевой продукт. Также интересно понять, можно ли для других субстратов довести выходы до количественных уменьшением времени реакции.
5. В экспериментальной части при описании синтезов катализаторов стоило бы указать физико-химические характеристики веществ, по которым подтверждали структуру и устанавливали чистоту, а также сравнить с литературными данными.
6. При написании фамилий ученых стоит писать их на русском языке, а рядом в скобках на английском. Например, «Мурахашпи (Murahashi) было установлено...».

7. Непонятно, чем отличаются строчки 12 и 17 в таблице 1.

8. При описании экспериментальной части допущены некоторые неточности. Так, например, на странице 106 для соединения 3ϵ для дублетов приведены интервалы химических сдвигов, в то время как для остальных соединений указан только центр сигнала. При расчете моноизотопной молекулярной массы для соединений с хлором не указано, что расчет был произведен для изотопа ^{35}Cl (аналогично для ^{107}Ag).

9. В диссертации присутствуют опечатки, неудачные выражения и неточности:

Страница 9 – «стерИоселективность» вместо стереоселективность, страница 11 – «тория» вместо теория, «арилтрАфлатами» вместо арилтрифлатами, страница 16 – «арилЛогенидов» вместо арилгалогенидов, страница 22 – «как правильЬНо» вместо «как правило», «порошока» вместо порошка, страница 23 – «продеНмострировано» вместо продемонстрировано, страница 56 – «циркони» вместо циркония, страница 87 – «мехЗанизмов» вместо механизмов, страница 88 – «в резуоттате» вместо «в результате», страница 90 на схеме 71 написано « CsCO_3 » вместо Cs_2CO_3 , страница 122 – в ссылке 2 приведены лишние символы.

Страница 57 запятыми не выделен деепричастный оборот.

На странице 62 приведено не очень удачное выражение «...выходы сравнимые, чем для субстратов...»

При оформлении ссылок нет единообразия в сокращённых названиях журналов, например ссылки 25 и 34.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 №335, от 02.08.2016 №748), а также постановлению правительства РФ №1786 от 26.10.2023 предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Сахарова Лилия Тимерхановна, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Заведующий лабораторией № 103 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Чусов Денис Александрович

01.12.2023

Контактные данные:

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.3 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел: +74991359291; e-mail: chusov@ineos.ac.ru

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН Чусова Д.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.

