

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, Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, 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-dissertacziornyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

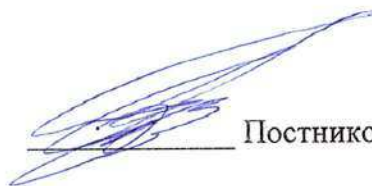
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru



Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ



Кулинич Е.А.

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

Фамилия, имя, отчество	Постников Павел Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук 1.4.3 (02.00.03), 1.4.4. (02.00.04)
Ученое звание	-
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Почтовый индекс, адрес организации	634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Веб-сайт	
Телефон	+7(903)9136029
Адрес электронной почты	postnikov@tpu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	(1) Vlasenko, Y. A.; Kuczmera, T. J.; Antonkin, N. S.; Valiev, R. R.; Postnikov, P. S.; Nachtsheim, B. J. Site Selective Concerted Nucleophilic Aromatic Substitutions of Azole-Ligated Diaryliodonium Salts. <i>Advanced Synthesis</i>

& *Catalysis* **2023**, *365* (4), 535-543. DOI: 10.1002/adsc.202201001.

- (2) Votkina, D.; Petunin, P.; Miliutina, E.; Trelin, A.; Lyutakov, O.; Svorcik, V.; Audran, G.; Havot, J.; Valiev, R.; Valiulina, L. I.; Joly, J.-P.; Yamauchi, Y.; Mokkath, J. H.; Henzie, J.; Guselnikova, O.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. Uncovering the Role of Chemical and Electronic Structures in Plasmonic Catalysis: The Case of Homolysis of Alkoxyamines. *ACS Catalysis* **2023**, *13* (5), 2822-2833. DOI: 10.1021/acscatal.2c04685.
- (3) Podrezova, E. V.; Okhina, A. A.; Rogachev, A. D.; Baykov, S. V.; Kirschning, A.; Yusubov, M. S.; Soidatova, N. S.; Postnikov, P. S. Ligand-free Ullmann-type arylation of oxazolidinones by diaryliodonium salts. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21* (9), 1952-1957. DOI: 10.1039/D2OB02122F.
- (4) Bainova, P.; Joly, J.-P.; Urbanova, M.; Votkina, D.; Erzina, M.; Vokata, B.; Trelin, A.; Fitl, P.; Audran, G.; Vanthuyne, N.; Vinklerek, J.; Svorcik, V.; Postnikov, P.; Marque, S. R. A.; Lyutakov, O. Plasmon-Assisted Chemistry Using Chiral Gold Helicoids: Toward Asymmetric Organic Catalysis. *ACS Catalysis* **2023**, *13* (19), 12859-12867. DOI: 10.1021/acscatal.3c02958.
- (5) Audran, G.; Bagryanskaya, E. G.; Bikanga, R.; Coote, M. L.; Guselnikova, O.; Hammill, C. L.; Marque, S. R. A.; Mellet, P.; Postnikov, P. S. Dynamic Covalent Bond: Modes of Activation of the C—ON Bond in Alkoxyamines. *Progress in Polymer Science* **2023**, *144*, 101726. DOI:

- 10.1016/j.progpolymsci.2023.101726.
- (6) Semyonov, O.; Kogolev, D.; Mamontov, G.; Kolobova, E.; Trelin, A.; Yusubov, M. S.; Guselnikova, O.; Postnikov, P. S. Synergetic effect of UiO-66 and plasmonic AgNPs on PET waste support towards degradation of nerve agent simulant. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *431*, 133450. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133450.
- (7) Tretyakov, E. V.; Petunin, P. V.; Zhivetyeva, S. I.; Gorbunov, D. E.; Gritsan, N. P.; Fedin, M. V.; Stass, D. V.; Samoilova, R. I.; Bagryanskaya, I. Y.; Shundrina, I. K.; Bogomyakov, A. S.; Kazantsev, M. S.; Postnikov, P. S.; Trusova, M. E.; Ovcharenko, V. I. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, *143* (21), 8164-8176. DOI: 10.1021/jacs.1c02938.
- (8) Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Kosina, J.; Kolska, Z.; Trelin, A.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. A breath of fresh air for atmospheric CO₂ utilisation: a plasmon-assisted preparation of cyclic carbonate at ambient conditions. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (13), 8462-8469. DOI: 10.1039/d0ta12530j
- (9) Guselnikova, O.; Audran, G.; Joly, J.-P.; Trelin, A.; Tretyakov, E.; Švorčík, V.; Lyutakov, O.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. S. Establishing plasmon contribution to chemical reactions: alkoxyamines as thermal probe. *Chemical Science* **2021**, *12* (11), 4154-4161. DOI: 10.1039/D0SC06470J
- (10) Antonkin, N. S.; Vlasenko, Y. A.; Yoshimura, A.; Smirnov, V. I.; Borodina,

T. N.; Zhdankin, V. V.; Yusubov, M. S.; Shafir, A.; Postnikov, P. S. Preparation and Synthetic Applicability of Imidazole-Containing Cyclic Iodonium Salts. *The Journal of Organic Chemistry* **2021**, *86* (10), 7163-7178. DOI: 10.1021/acs.joc.1c00483.

- (11) Soldatova, N. S.; Postnikov, P. S.; Suslonov, V. V.; Kissler, T. Y.; Ivanov, D. M.; Yusubov, M. S.; Galmés, B.; Frontera, A.; Kukushkin, V. Y. Diaryliodonium as a double s-hole donor: The dichotomy of thiocyanate halogen bonding provides divergent solid state arylation by diaryliodonium cations. *Organic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (16), 2230-2242. DOI: 10.1039/d0qo00678e.
- (12) Soldatova, N. S.; Semenov, A. V.; Geyl, K. K.; Baykov, S. V.; Shetnev, A. A.; Konstantinova, A. S.; Korsakov, M. M.; Yusubov, M. S.; Postnikov, P. S. Copper-Catalyzed Selective N-Arylation of Oxadiazolones by Diaryliodonium Salts. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2021**, *363* (14), 3566-3576. DOI: 10.1002/adsc.202100426.
- (13) Radzhabov, A. D.; Soldatova, N. S.; Ivanov, D. M.; Yusubov, M. S.; Kukushkin, V. Y.; Postnikov, P. S. Metal-free and atom-efficient protocol for diarylation of selenocyanate by diaryliodonium salts. *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21* (33), 6743-6749. DOI: 10.1039/D3OB00833A.
- (14) Fedorova, I. I.; Soldatova, N. S.; Ivanov, D. M.; Nikiforova, K.; Aliyarova, I. S.; Yusubov, M. S.; Tolstoy, P. M.; Gomiia, R. M.; Frontera, A.; Kukushkin, V. Y.; Postnikov, P. S.; Resnati, G. Benzothieniodolium Cations Doubly

	<p>Bonded to Anions via Halogen–Chalcogen and Halogen–Hydrogen Supramolecular Synthons. <i>Crystal Growth & Design</i> 2023, 23 (4), 2661-2674. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01485</p> <p>(15) Votkina, D. E.; Plotnikov, E. V.; Petunin, P. V.; Berdinskaya, E. S.; Tretyakova, M. S.; Audran, G.; Marque, S. R. A.; Postnikov, P. S. Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death. <i>Molecular Pharmaceutics</i> 2022, 19 (1), 354-357. DOI: 10.1021/acs.molpharmaceut.1c00780</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>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)?</p>	<p>Не являюсь</p>

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 науки Российской Федерации?	Не являюсь
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

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

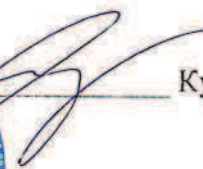
Email: postnikov@tpu.ru



Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ

Кулинич Е.А.

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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. (02.00.03) Органическая химия

Актуальность работы.

Каталитические методы трансформации органических веществ определенно являются одним из столпов современного органического синтеза. На сегодняшний день именно каталитические превращения позволяют успешно преодолевать традиционные задачи для органической химии, связанные с селективностью, реакционной способностью и достижением высоких выходов целевых продуктов.

Несмотря на успехи в разработке новых каталитических методов конверсии органических молекул, в современной химической науке остается целый ряд неразрешенных проблем, связанных, в первую очередь, с каталитической конверсией реагентов, являющихся каталитическими ядами. В общем смысле, решение данной задачи оказалось возможным только после ярких открытий в области дизайна каталитических систем с различным лигандным окружением и механизмов их эволюции в реальных реакционных средах. Так, например, лишь недавно стали появляться данные о проведении каталитических реакций с серасодержащими органическими соединениями приводящие к получению ценных продуктов тонкого органического синтеза. Однако, механизм данных процессов остается не в полной мере понятным, что, фактически, не позволяет эффективно разрабатывать новые активные каталитические системы или рационально подбирать традиционные.

Лилия Тимерхановна свое диссертационное исследование посвятила одной из самых актуальных проблем каталитического синтеза серасодержащих органических соединений – реакции гидротииолирования циклопропилацетиленов. Так, автором были не только предложены новые высокоэффективные каталитические системы, отличающиеся активностью, селективностью и толерантностью к различными функциональным группам, но и предложено рациональное объяснение наблюдаемым закономерностям с использованием современных теоретических и экспериментальных подходов. Таким образом, диссертация дает ответы на классические вопросы органической химии – как осуществить целевую реакцию и каким образом реализуется механизм каталитического цикла. Ответы на данные вопросы существенно расширяют современные представления о химизме каталитических процессов.

Стоит отметить, что представленное диссертационное исследование выполнено в традициях научной школы академика РАН В.П. Ананикова и является закономерным развитием теории о каталитическом коктейле и принципах эволюции катализаторов и их прекурсоров в реальных реакционных средах. Именно поэтому отличительной особенностью работы является ее цельность и высокая детализация реализованных исследований как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения.

Научная новизна и практическая значимость.

Представленное исследование отличается высокой степенью *научной новизны*, а результаты, полученные диссертантом, существенно расширяют теоретические воззрения на механизмы каталитических превращений с участием тиольных соединений. Так, автором был разработан удобный метод каталитического селективного гидротииолирования производных циклопропилацетилена с использованием комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC) и показана высокая устойчивость димерных (биядерных) комплексов Pd к дисульфидным примесям. Более того, автором детально изучен механизм образования каталитически активных промежуточных продуктов и изучен механизм реакции. Данные исследования привели к обнаружению основополагающих знаний о природе процесса, а именно о ключевой роли стерических затруднений в структуре NHC-лиганда способствующих образованию более стабильных при взаимодействии с дисульфидами биядерных комплексов Pd. Эти результаты определенно критическим образом повлияют на разработку методов рационального дизайна каталитических систем.

Практическая значимость результатов определяется открытыми закономерностями формирования каталитически активных комплексов, которые найдут применение в разработке эффективных методов трансформации органических веществ и открытии новых каталитических превращений. Немаловажным также является и разработанный метод получения синтетически ценных производных винилсульфидов в мягких условиях и с высокой селективностью. В то же время высокие выходы реакции и минимальные загрузки катализатора в реакции гидротииолирования делают перспективным разработанный метод для дальнейшего масштабирования в условиях малотоннажной химии.

Таким образом, определенно, представленные результаты имеют *высокую научную новизну и практическую значимость*, а также существенно расширяют *теоретические познания* в области Pd-катализируемых реакций с органическими производными серы.

Достоверность полученных результатов также не вызывает сомнений. Автор широко использовал проверенные синтетические методы в синтезе новых производных, которые, в том числе, не противоречат логике органического синтеза и современным воззрениями на реакционную способность органических соединений. Более того, структура и свойства

продуктов детальным образом изучены с использованием значительного набора физико-химических методов исследования. Особое внимание стоит уделить экспериментальному и теоретическому изучению механизмов процесса с использованием продвинутых подходов как к квантово-химическому моделированию, так и физико-химическому исследованию структуры интермедиатов с использованием современных методов спектроскопии.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, например в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Новосибирском институте органической химии СО РАН, Иркутском институте химии СО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Уральском федеральном университете, Томском политехническом университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других

Структура и содержание работы.

Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Список литературы насчитывает 219 наименования.

В литературном обзоре представлена полная картина современного состояния исследований каталитических методов формирования связи углерод-халькоген по реакциям замещения и присоединения.

Вторая глава диссертации посвящена собственно анализу и описанию результатов, полученных автором. Приведены результаты исследований по разработке и оптимизации метода гидротииолирования циклопропилацетилена, его синтетические возможности и ограничения. Большая часть главы посвящена обсуждению экспериментального и теоретического исследования механизмов формирования каталитически активных частиц, а также квантово-химическим расчетам путей реакции каталитического гидротииолирования.

Третья глава представляет собой описание собственно экспериментальных методик, спектральных данных вновь полученных соединений, а также методов квантово-химического моделирования.

Диссертация завершается выводами, списком сокращений и списком литературных источников.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Литературный обзор, посвященный реакциям каталитического образования C-Z

связей является полным и всеобъемлющим. Однако, автору стоило бы уделить некоторое внимание и традиционным методам получения данных соединений в отсутствие метал-содержащих катализаторов.

2. В таблице 1 диссертации приведены условия оптимизации процесса гидротииолирования циклопропилацетилена. Автор приводит значительное число экспериментов, не позволяющих сомневаться в правильности подбора условий процесса. Однако, оптимизация в ряде пунктов выглядит бессистемно, так как меняются сразу несколько параметров процесса – температура, добавки, катализатор, растворитель. Применял ли автор алгоритмы оптимизации или действовал по вдохновению, согласно химической интуиции?
3. Автор приводит весьма интересные сведения о зависимости выхода целевого продукта от температуры и времени реакции. К сожалению, автор не комментирует два важных обстоятельства: почему при понижении температуры (т.е. в условиях кинетического контроля) резко возрастает количество побочных процессов и какие дальнейшие реакции проходят при увеличении времени реакции?
4. Согласно приведенным данным квантово-химических исследований - структуре переходных состояний и интермедиатов – можно было бы ожидать, что наличие заместителя в *орто*-положении к тиольной группе способно повлиять на скорость и, возможно, селективность образования аддукта. Однако, согласно приведенным данным, появления ярко выраженного *орто*-эффекта не наблюдалось. С чем это может быть связано? Анализировалось ли влияние заместителей в реагентах квантово-химическими методами?
5. В описании экспериментальных процедур указано, что в качестве внутреннего стандарта использовался диоксан, известный своей склонностью к образованию перекисей. Каким образом подготавливался диоксан и анализировался ли он на содержание перекисных соединений?
6. Проводились ли попытки масштабирования процессов гидротииолирования с увеличенными нагрузками исходных веществ?
7. Автор широко использует термин «атомная эффективность» для описания преимуществ реакции каталитического гидротииолирования. Однако, в последнее время, для описания соответствия процесса зеленой химии применяют термин reaction mass efficiency (RME). Проводились ли попытки сравнить RME для разработанных и известных процессов?

Кроме того, в работе встречаются опечатки, логические ошибки и незавершённые предложения. Например: Стр. 9 диссертации, схема 2 – в схеме не указан источник Pd; Стр. 11, «Данная тория», «арилтрафлатами»; Стр. 22, «комплексамси»; Стр. 45, «лигнада», «серасодержащие»; Стр. 47, «катализаторво»; Стр. 56, «циркони»; Стр. 63, «производным»;

Стр. 64, «начичается»; Стр. 69, «аликин»; Стр. 71, «Аналогические»; Стр. 118, «зависимости» и так далее.

В целом, в качестве отдельного, хоть и субъективного, замечания стоит указать на отсутствие условий реакции (например, загрузок, времени реакции, количества растворителей) на ряде схем. Данные синтетические подробности были бы весьма полезны для читателя, так как, зачастую, поиск их в экспериментальной части несколько затрудняет восприятие.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. Стоит отметить, что основные результаты работы опубликованы в 3х рецензируемых международных журналах, включая и один из авторитетнейших журналов в области катализа – ACS Catalysis, что еще раз демонстрирует высочайший уровень проведенных исследований.

В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Сахаровой Л.Т. «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротиировании тройной связи углерод-углерод» является законченным научным исследованием. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных журналах. Результаты представлены на 5 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Заключение

По актуальности темы исследования, сложности поставленных задач и их решения, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа Сахаровой Лилии Тимерхановны «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротиировании тройной связи углерод-углерод» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335 и Постановления Правительства Российской Федерации от 26.10.2023 № 1786), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

05.12.2023

Официальный оппонент

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы
химических и биомедицинских технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
634050, г. Томск, ул. Ленина 30
Рабочий телефон: +7(903)9136029
Email: postnikov@tpu.ru



Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С. заверяю.

Ученый секретарь ТПУ



Кулинич Е.А.