

Министерство науки и
высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)

603137 г. Н. Новгород
ул. Тропинина, 49
телефон (831) 462-77-09
тел/факс (831) 462-74-97
e-mail: office@iomc.ras.ru
ОКПО 02698341 ОГРН 1025203569599
ИНН/КПП 5261012465/526101001

Председателю диссертационного совета
Д 24.1.092.01 при ФГБУН «Институт
органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН»
академику РАН М.П. Егорову

Ленинский проспект 47
Москва, 119991

14.12.2023 № 12115-01-9311/423

на № _____ от _____

Глубокоуважаемый Михаил Петрович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН) ведущей организацией по диссертации Сахаровой Лилии Тимерхановны на тему «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, химические науки.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат диссертации Сахаровой Л.Т. и для размещения на сайте ИОХ РАН прилагаются.

Директор
академик РАН



Федюшкин И.Л.

0012027

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru
Телефон	+7 (831) 462-7709
Факс	+7 (831) 462-7497
Адрес электронной почты	office@iomc.ras.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. D. M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, K. A. Lyssenko, E. A. Rychagova, S. Yu. Ketkov, A. A. Trifonov. Rare-earth metal-mediated $\text{PhC}\equiv\text{N}$ insertion into N,N-bis(trimethylsilyl)naphthalene-1,8-diamido dianion – a synthetic approach to complexes coordinated by ansa-bridged amido-amidinato ligand // *Dalton Trans.*, 2018, 47, 438–451.

2. I. V. Lapshin, O. S. Yurova, I. V. Basalov, V. Yu. Rad'kov, E. I. Musina, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Karasik, A. A. Trifonov. Amido Ca and Yb(II) complexes coordinated by amidine-amidopyridinate ligands for catalytic intermolecular olefin hydrophosphination // *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 2942–2952.

3. N. V. Forosenko, I. V. Basalov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, E. S. Shubina, A. A. Trifonov. Amido Ca(II) complexes supported by Schiff base ligands for catalytic cross-dehydrogenative coupling of amines with silanes // *Dalton Trans.*, 2018, 47, 12570–12581.

4. V. A. Dodonov, W. Chen, L. Liu, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, A. A. Skatova, Y. Zhao,

B. Wu, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin, Reactions of Iso(thio)cyanates with Dialanes: Cycloaddition, Reductive Coupling, or Cleavage of the C=S or C=O Bond // *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 14602–14612.

5. L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, Z. Gafurov, D. M. Lyubov, A. A. Trifonov, S. Cicchi, H. Ba, C. Pham-Huu, D. Yakhvarov, G. Giambastiani. Benzoimidazole-Pyridylamido Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes as Homogeneous Catalysts for the Tandem Carbon Dioxide Hydrosilylation to Methane // *Chem. Cat. Chem.*, **2019**, 11, 495–510.

6. D. M. Lyubov, A. O. Tolpygin, A. A. Trifonov. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters // *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 392, 83–145.

7. I. V. Lapshin, I. V. Basalov, K. A. Lyssenko, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov. Ca(II), Yb(II) and Sm(II) bis(Amido) Complexes Coordinated by NHC Ligands – Efficient Catalysts for Highly Regio- and Chemoselective Consecutive Hydrophosphinations with PH_3 // *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 459–463.

8. A. N. Selikhov, G. S. Plankin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, E. Louyriac, L. Maron, A. A. Trifonov. Thermally stable Ln(II) and Ca(II) bis(benzhydryl) species: excellent pre-catalysts for intermolecular hydrophosphination of C-C multiple bonds // *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 5325–5334.

9. G. A. Gurina, A. A. Kissel, D. M. Lyubov, L. Luconi, A. Rossin, G. Tuci, A. V. Cherkasov, K. A. Lyssenko, A. S. Shavyrin, A. M. Ob'edkov, G. Giambastiani, A. A. Trifonov. Bis(alkyl) Scandium and Yttrium Complexes Coordinated by an Amidopyridinate Ligand: Synthesis, Characterization and Catalytic Performance in Isoprene Polymerization, Hydroelementation and Carbon Dioxide Hydrosilylation // *Dalton Trans.*, **2020**, 49, 638–650.

10. A. Fayoumi, D. M. Lyubov, A. O. Tolpygin, A. S. Shavyrin, A. V. Cherkasov, A. M. Ob'edkov, A. A. Trifonov, Sc and Y Heteroalkyl Complexes with a NCsp^3N Pincer-Type Diphenylmethanido Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity // *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 34, 3259–3267.

11. K.V. Arsenyeva, K.I. Pashanova, O.Yu. Trofimova, I.V. Ershova, M.G. Chegerev, A.A. Starikova, A.V. Cherkasov, M.A. Syroeshkin, A.Ya. Kozmenkova, A.V. Piskunov. O,N-Heterocyclic germylenes as efficient catalysts for hydroboration and cyanosilylation of benzaldehyde // *New J. Chem.*, **2021**, 45, 11758–11767.

12. D. O. Khristolyubov, D. M. Lyubov, A. S. Shavyrin, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov. Ln(II) and Ca(II) NCsp^3N pincer type diarylmethanido complexes – promising

catalysts for C–C and C–E (E = Si, P, N, S) bond formation // *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 2459–2477.

13. D. O. Khristolyubov, D. M. Lyubov, A. A. Trifonov, Alkyl complexes of divalent lanthanides and heavy alkaline earth metals // *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, 90(5), 529–565.

14. A. N. Selikhov, A. V. Cherkasov, Yu. V. Nelyubina, A. A. Trifonov. New Approach to Substrate Activation or How Heterobimetallic Complexes $\{[(p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_3\text{M}\}\text{K}$ (M = Ca and Yb) Make Intermolecular Olefin Hydroamination and NH_3 Cascade Hydroamination/Hydroaminomethylation Feasible // *ACS Catal.* **2023**, 13(19), 12582–12590.

15. I. V. Lapshin, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov. Heteroleptic Bis(amido) Ca(II) and Yb(II) NHC Pincer Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Intermolecular Hydrofunctionalization of C=C Bonds // *Organometallics*, **2023**, 42, 2531–2540.

Ученый секретарь

кандидат химических наук



Шальнова К.Г.

Адрес: ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород

Телефон: +7 (831) 462-7709

Электронная почта: office@iomc.ras.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
металлорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук
академик РАН, д.х.н.



И.Л. Федюшкин

«06» декабря 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Сахаровой Лилии Тимерхановны «**Мономерные и димерные комплексы Pd/ННС 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 (химические науки).

Работа Сахаровой Лилии Тимерхановны посвящена исследованию каталитической активности комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами в реакциях межмолекулярного гидротииолирования терминальных ацетиленов. Данные реакции представляют собой удобный и атом-экономный метод синтеза винилсульфидов – важных реагентов в органическом синтезе. Более того, в качестве исходных субстратов были использованы высоко реакционноспособные циклопропил-замещенные ацетилены, которые являются удобными «билдинг-блоками» для создания биологически активных соединений и, в том числе, лекарственных препаратов. В связи с этим **актуальность** настоящей диссертационной работы сомнений не вызывает. Главной целью диссертационной работы Сахаровой Л.Т. была разработка эффективных и селективных каталитических систем образования связей C–S, исследование механизма изучаемых реакций и выявление факторов, определяющих селективность.

Диссертация Сахаровой Л.Т. построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Материал диссертации изложен на 138 страницах машинописного текста и содержит 11 рисунков, 73 схемы и 4 таблицы; список литературы содержит 219 источников.

Во **Введении** обосновывается актуальность, а также формулируются цели и ключевые задачи проводимых исследований.

Обзор литературы содержит два раздела. Первый из них посвящен описанию современного состояния исследований в области синтеза винилхалькогенидов. Рассмотрены примеры использования реакций кросс-сочетания тиолов с винилгалогенидами, катализируемы комплексами палладия, меди, никеля. Также в первом разделе литературного обзора рассмотрены примеры реакций присоединения дисульфидов и тиолов по кратным связям алкинов. Наряду с серо-содержащими соединениями в литературном обзоре упоминаются и их селен-содержащие аналоги, которые также могут быть вовлечены в указанные превращения. Во втором разделе литературного рассмотрены механизмы реакций кросс-сочетания и присоединения, обозначены проблемы в установлении природы истинных каталитически активных частиц. В целом, обзор достаточно детален (более 50 схем и более 140 ссылок), очень близок к теме исследования, и дает представление о высокой актуальности собственных результатов автора.

Обсуждение результатов состоит из 9 подразделов в соответствии с последовательностью проведения экспериментальных работ и логикой изложения материала. При этом есть некоторая несогласованность с авторефератом, в котором **Основное содержание работы** разделено на 7 пунктов.

В начале Сахаровой Л.Т. был выполнен поиск наиболее активной каталитической системы и проведена оптимизация условий каталитических реакций присоединения широкого ряда алкил- и фенил-тиолов к тройной связи $C\equiv C$ циклопропилацетиленов. Далее на примере модельной реакции присоединения фенилтиола, либо финелдисульфида к гептину-1 было проведено исследование механизма реакции. Были исследовано строение каталитически активных частиц, образующихся в ходе реакции, а также комплексообразование палладиевого металлоцентра с алкинами. Несомненным успехом здесь является экспериментальное доказательство протекания реакции гидротиолирования через внедрение алкина по связи $Pd-C$, приводящее к образованию продукта, в котором атом S и атом H тиольной SH группы расположены в цис-положениях образующегося винилсульфида. Далее следует описание теоретических расчетов в области моделирования стадии активации алкина. Несомненный интерес представляют работы по функционализации получаемых винилсульфидов за счет раскрытия циклопропильного фрагмента. Для этих реакций было проведено теоретическое моделирование и было получено экспериментальное подтверждение.

Выводы, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, логически обоснованы и адекватно отражают полученные результаты.

Экспериментальная часть диссертации составлена достаточно подробно, что позволяет не сомневаться в достоверности полученных результатов и корректности сделанных выводов, содержит детальное описание физико-химических методов анализа (^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и др.), методик синтеза, использованной приборной базы и техники работы с ней.

Научная новизна полученных результатов связана в первую очередь с развитием нашего понимания металлокомплексного катализа в целом. С использованием ряда передовых экспериментальных подходов с привлечением теоретических расчетов было наглядно продемонстрировано, что селективность реакции образования связи C-S определяется нуклеарностью каталитически активной частицы. Показано, что именно димерные комплексы обеспечивают высокую региоселективность реакции, позволяя получать продукты присоединения тиолов к терминальным ацетиленами по правилу Марковникова. Не вызывает сомнений **практическая значимость** результатов проведенных исследований, поскольку были установлены важные закономерности протекания каталитических реакций образования связей C-S, катализируемых комплексами Pd/NHC. Были разработаны новые каталитические системы Pd/NHC для эффективного и селективного синтеза широкого ряда новых винилсульфидов. Выявленные закономерности и разработанные методики синтеза полезны для оптимизации технологических процессов, связанных с использованием катализаторов на основе палладия. Результаты автора могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление благодаря как объему и новизне полученных результатов, так и качеству их изложения.

По диссертации имеется несколько вопросов и замечаний:

Стр. 5, пункт 3 научной новизны – «Комплексы с объемными NHC лигандами направляют реакцию по мономерному пути, в то время как

соединения ... способствуют димерному пути реакции». Несколько непривычно звучит термин «димерный путь реакции», и возникает вопрос, в каких измерениях он существует, или как можно представить сдваивание одномерных путей в димерный? В выводах также встречается данный термин.

Стр. 18, Литературный обзор: При описании преимуществ катализаторов на основе меди (раздел 1.1.1.1) по сравнению с катализаторами на основе палладия указано, что «Из преимуществ медь-катализируемых реакций можно выделить то, что удалось снизить высокие температуры реакции (200–300° С) до 100° С и ниже». Не понятно, в каких процессах необходимы температуры 200–300° С. Во всех случаях, которые ранее описаны в литературном обзоре (пункт 1.1.1.1) самая высокая из указанных температур – 100° С.

Самый серьезный вопрос, который возникает по сути исследования, касается Пункта 2.9 Обсуждения результатов. Не ясно, почему диссертант считает, что из алкил-галогенидов, либо арил-галогенидов в присутствии сильных оснований Cs_2CO_3 и tBuOK будут генерироваться свободные радикалы?

В тексте диссертации присутствует ряд опечаток и неудачных фраз:

Стр. 11: «Данная тория была подтверждена»

Стр. 18: «с использованием различных каталитических комплексов...». Реакция или процесс могут быть каталитическими, а комплекс вряд ли.

Стр. 32: «В условиях гомогенного катализа, соединениями никеля, реакцией можно управлять...» поставлены лишние запятые.

Стр. 62: «Для субстратов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом кольце (Зд-м, Зр Схема 61) выходы сравнимые, чем для субстратов с электронодонорными заместителями (Зб-г, Зн-п, Зс Схема 61).» неудачная фраза.

Стр. 63, подпись к Схеме 61: «Каталитическое региоселективное присоединение тиолов к циклопропилацетилену и его производным»

Стр. 90, Схема 71. Неверно указан реагент « CsCO_3 ».

Приведенные замечания и вопросы носят непринципиальный характер и не затрагивают основные положения и выводы работы. Они не снижают общую высокую оценку диссертации.

В целом, анализ содержания работы Сахаровой Л.Т. «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротиировании тройной связи углерод-углерод» показывает, что диссертация представляет собой полноценную завершенную научно-квалификационную работу, которая демонстрирует высокий научный

уровень исследований. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации, характеризуется хорошим стилем изложения материала, имеет четкую структуру. Результаты автора опубликованы в авторитетных рецензируемых международных научных журналах *ACS Catalysis* (2 статьи) и *International Journal of Molecular Sciences* (1 статья). По актуальности, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротиировании тройной связи углерод-углерод» полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор – Сахарова лилия Тимерхановна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки).

Отзыв на диссертацию Сахаровой Л.Т. заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 17 от 06.12.2023)

Отзыв составил:

к.х.н., старший научный сотрудник, ИМХ РАН

Любов Дмитрий Михайлович 

«06» декабря 2023 г.

Тел.: +7 (920) 299-4927, email: luboffdm@rambler.ru

603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49

Подпись Д.М. Любова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.

Шальнова Клара Геннадьевна 

