

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 27.12.2023 г. № 35

О присуждении Сахаровой Лилии Тимерхановны (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротиолировании тройной связи углерод-углерод» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 25 октября 2023 г., протокол № 28 диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Сахарова Лилия Тимерхановна 1994 года рождения, в 2017 году окончила химический институт им. А. М. Бутлерова, кафедру органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», диплом № 101604 0002337, регистрационный номер 2-07-1/17. Прошла обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 17.09.2017 года по 17.09.2021 года. Выдан диплом об окончании аспирантуры за № 107704 0158485. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), информатике (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ИОХ РАН Анаников Валентин Павлович.

Официальные оппоненты:

Чусов Денис Александрович доктор химических наук, заведующий лабораторией стереохимии металлоорганических соединений №103 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН;

Постников Павел Сергеевич доктор химических наук, профессор исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Российской академии наук» в своем **положительном заключении**, подписанном Федюшкиным Игорем Леонидовичем (д.х.н., академик РАН, директор Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Нижний Новгород) указала, что диссертационная работа Сахаровой Л.Т. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверженного 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 ее автор, Сахарова Лилия Тимерхановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к области развития методологий металлокомплексного катализа.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов: от к.х.н. М.В. Арсеньева (старший научный сотрудник лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН), от д.х.н.

Д.С. Болотина (профессор кафедры органической химии Института химии, ФГБОУ Санкт-Петербургский государственный университет), от к.х.н. Н.А. Воротниковой (Научный сотрудник Лаборатории биоактивных неорганических соединений Института Неорганической Химии СО РАН), от д.х.н. А.С. Газизова (ведущий научный сотрудник лаборатории Элементоорганического синтеза им. А. Н. Пудовика Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова), к.х.н. Д.Н. Шурпика (доцент кафедры органической и медицинской химии КФУ Химического института им. А. М. Бутлерова), к.х.н. Н.А. Семенова (заведующий лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук НИОХ СО РАН), к.х.н. А.Ю. Шабалина (научный сотрудник Отдела тонкого органического синтеза Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

К.х.н. Д.Н. Шурпик отметил: «Представленная работа является интересным, целостным, актуальным исследованием. Автореферат оформлен аккуратно и грамотно. Автору удалось в полном объёме 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 гидротиолирования методом функционала плотности, однако отсутствуют условия, в которых производились расчеты, например, выбранный базис для расчетов.»

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, наличию опечаток. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н., профессор, член-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11 ИОХ РАН), д.х.н., профессор А.Ю. Сухоруков

(заведующий лабораторией органических и металло-органических азоткислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н., профессор РАН К.П. Брыляков (заведующий лаборатории селективного окислительного катализа № 36 ИОХ РАН), д.х.н. Г.А. Газиева (секретарь диссертационного совета № 24.1.092.01, ведущий научный сотрудник Лаборатории азотсодержащих соединений №19 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **8 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **3 статьи в рецензируемых журналах** и **5 тезисов докладов на научных конференциях**.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1) **Sahharova L. T.**, Burykina J. V., Kostyukovich A. Yu., Eremin D. B., Boiko D. A., Fakhrutdinov A. N., Ananikov V. P. Expanding the Role of Dimeric Species: On-Cycle Involvement, Improved Stability, and Control of Stereo-Specificity. A Case Study of Atom-Economic Catalytic Hydrothiolation // ACS Catal – 2023 – Т. 13. – С. 3591 (IF=13,7 Q1 WoS, Q1 SJR).

2) **Sahharova L.T.**, Gordeev E.G., Eremin D.B., Ananikov V.P. The Concept of Radical Recognition Assay with the Possible Application of Cyclopropyl Vinyl Sulfides as Tunable Sensors // Int. J. Mol. Sci. – 2021 – Т. 22. – С. 7637 (IF=7,6; Q1 WoS, Q1 SJR).

3) **Sahharova L.T.**, Gordeev E.G., Eremin D.B., Ananikov V.P. Pd-Catalyzed Synthesis of Densely Functionalized Cyclopropyl Vinyl Sulfides Reveals the Origin of High Selectivity in a Fundamental Alkyne Insertion Step // ACS Catal. – 2020 – Т. 10. - С. 9872 (IF=13,7; Q1 WoS, Q1 SJR).

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Создан простой и эффективный метод синтеза винилсульфидов, содержащих реакционноспособный циклопропильный земеститель.

Выявлены ключевые факторы, влияющие на хемо- и региоселективность реакции гидротиолирования алкинов.

Установлено, что главную роль в переключении селективности в сторону α -винилсульфидов играет образование димерных комплексов палладия.

Изучен механизм реакций палладий-катализируемого гидротиолирования, обуславливающий создание связи C(sp₂)-S.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: определена роль димерных комплексов палладия в реакции гидротиолирования.

Обнаружена зависимость регио- и стереоселективности реакции гидротиолирования алкинов от нуклеарности комплексов палладия.

Показано, что реакция гидротиолирования алкинов протекает через стадию внедрения алкина по связи Pd-S, это определяет региоселективность реакции. Хемоселективность реакции зависит от нуклеарности комплексов палладия.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- рентгеноструктурный анализ
- методы молекулярного моделирования
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Разработаны препаративные методики синтеза α -винилсульфидов в палладий-катализируемой реакции гидротиолирования алкинов.

Получен широкий спектр соединений, содержащих реакционноспособный циклопропильный заместитель, находящееся в непосредственной близости к винилсульфидному фрагменту.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография и рентгеноструктурный анализ. Использованы

современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по процессам, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в выборе темы, поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планированию и выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно разработка эффективных реакций для создания связи C(sp₂)-S. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных 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, и диссертационный совет принял решение присудить Сахаровой Лилии Тимерхановне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.3. – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 17, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН

д.х.н.



Верещагин

А.Н. Верещагин

Ученый секретарь
диссертационного совета д.х.н.

Газиева

Г.А. Газиева

27 декабря 2023 г.