

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Томилова Ю. В., член-корр. РАН Дильмана А. Д., д.х.н., проф. Вацадзе С. З. рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации Сахаровой Лилии Тимерхановны *«Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод»*, (научный руководитель – д.х.н., академик РАН Анаников В. П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Сахаровой Л. Т. “Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Винилсульфиды являются важным классом серасодержащих соединений. Интерес к ним связан с тем, что они широко применяются в органическом синтезе, в получении биологически активных соединений, в радикальных процессах, а также в полимерной химии. Наличие циклопропанового трехчленного цикла в структуре винилсульфидов позволяет использовать их в радикальных превращениях, приводящих к трансформации или раскрытию цикла, в синтезе фармацевтических препаратов, лекарств и фото-активных материалов. Среди большого количества методов получения винилсульфидов самым удобным и простым способом является реакция гидротииолирования алкинов. Ценными веществами для дальнейших трансформаций являются продукты присоединения по правилу Марковникова. Данный изомер может быть получен с высокой региоселективностью с использованием комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Правильный выбор металла,

лигандов и условий реакции позволяет целенаправленно влиять на стерео- и региоселективность реакции. Каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля позволяют получать винилсульфиды по правилу Марковникова с участием алифатических тиолов, а линейные изомеры могут быть синтезированы при использовании каталитических систем на основе родия, меди, индия и других металлов.

Реакции, катализируемые палладием, считаются наиболее удобными, предсказуемыми, надежными и простыми в осуществлении синтеза винилсульфидов. Несмотря на активное практическое использование атом-экономичных реакций присоединения, механизмы каталитических процессов остаются малоизученными. С целью понимания факторов, контролирующих стерео- и региоселективность реакции и создания универсального катализатора, работающего для широкого круга субстратов в мягких условиях, проводятся исследования, посвященные изучению механизма реакции гидротииолирования. Подобные исследования необходимы для обнаружения наиболее активных форм катализаторов. При этом важность этих исследований выходит далеко за рамки реакции гидротииолирования. Эти результаты позволяют идентифицировать новые возможные механизмические пути и предсказывать промежуточные продукты для широкого круга субстратов в различных каталитических процессах.

Новизна работы заключается в разработке высокоэффективного способа для селективного гидротииолирования производных циклопропилацетилена с использованием комплексов палладия с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами (NHC). В результате практического приложения подобранной методики синтезировано более 50 новых соединений с селективностью 99% и с выходами от 50% до 99%. Установлено, что димерные комплексы палладия с NHC лигандами более эффективны в реакциях гидротииолирования по сравнению с системами, работающими в мономерном режиме. Высокая селективность биядерных комплексов связана с их устойчивостью к дисульфидным примесям в исходных тиолах. Теоретически и экспериментально доказано, что реакция

присоединения тиолов к алкинам идет через стадию внедрения по связи Pd-S. Впервые с помощью молекулярной динамики были выявлены ключевые особенности стадии внедрения алкина. Изучено влияние атома серы на реакции винилциклопропанов с радикалами различной природы, проводящим к раскрытию или трансформации циклопропанового кольца.

Практическая значимость заключается в подборе условий реакции для синтеза циклопропилзамещенных производных винилсульфидов, являющихся значимыми субстратами для органического синтеза, получения биологически активных соединений и для материаловедения. Детально изучена стадия внедрения алкина и определены ключевые факторы влияющие на селективность реакции. На примере реакции гидротиолирования описана роль димерных комплексов палладия в каталитическом цикле. Объяснено, как природа NHC лиганда влияет на возможность образования биядерных каталитических систем. Показано, что димерные комплексы участвуют в каталитическом цикле и являются более эффективными в реакциях гидротиолирования по сравнению с мономерными формами катализатора.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР ^1H , ^{13}C , а также масс-спектрометрии (в том числе высокого разрешения). Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (ChemicalAbstractsService) и WebofScience (ThomsonReuters), а также полные тексты статей и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по реакциям C-S кросс-сочетания и

гидротииолирования. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические и электрохимические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат полностью отражают основное содержание работы.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 3 публикаций по теме диссертации. (все статьи в журналах, рекомендованных ВАК), 5 тезисов на всероссийских и международных конференциях.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Мономерные и димерные комплексы Pd/NHC в каталитическом хемо- и региоселективном гидротииолировании тройной связи углерод-углерод” Сахаровой Л. Т. соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Сахаровой Л. Т. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Чусов Д. А., Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и д.х.н., проф. Постников П. С., Национальный исследовательский Томский политехнический университет) и ведущая организация (Федеральное

