

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
академику
Егорову Михаилу Петровичу

Я, Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН согласен выступить официальным оппонентом диссертационной работы Павельева Станислава Алексеевича на тему **«Введение имин- и имид-N-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С-О сочетание»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Органическая химия в диссертационный совет Д 002.222.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

д.х.н., старший научный сотрудник
ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.С. Перекалин

Подпись Д.С. Перекалина **ЗАВЕРЯЮ**

Ученый секретарь ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН,
кандидат химических наук



Е.Н. Гулакова

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Перекалин Дмитрий Сергеевич

2. Ученая степень: доктор химических наук

3. Специальность: 02.00.08 — Химия элементоорганических соединений

4. Список публикаций оппонента по теме диссертации за последние 5 лет:

4.1. Yagafarov N. Z., Muratov K. M., Biriukov K., Usanov D. L., Chusova O., Perekalin D. S., Chusov D. Ruthenium-Catalyzed Reductive Amidation without an External Hydrogen Source // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2018. – Т. 2018, № 4. – С. 557-563.

4.2. Trifonova E. A., Ankudinov N. M., Mikhaylov A. A., Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. A Planar-Chiral Rhodium(III) Catalyst with a Sterically Demanding Cyclopentadienyl Ligand and Its Application in the Enantioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2018. – Т. 57, № 26. – С. 7714-7718.

4.3. Trifonova E. A., Ankudinov N. M., Kozlov M. V., Sharipov M. Y., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Rhodium(III) Complex with a Bulky Cyclopentadienyl Ligand as a Catalyst for Regioselective Synthesis of Dihydroisoquinolones through C–H Activation of Arylhydroxamic Acids // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – Т. 24, № 62. – С. 16570-16575.

4.4. Shvydkiy N. V., Vyhivskiy O., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Design of Manganese Phenol Pi-complexes as Shvo-type Catalysts for Transfer Hydrogenation of Ketones // *ChemCatChem*. – 2019. – Т. 11, № 6. – С. 1602-1605.

4.5. Shved A. M., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Sandwich complexes of iron and ruthenium with the semiconducting aromatic hydrocarbon picene // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Т. 875, № – С. 24-28.

4.6. Pototskiy R. A., Lisov A. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Synthesis and reactivity of the cyclohexadienyl rhodium complexes // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Т. 862, № – С. 71-75.

4.7. Perekalin D. S., Shved D. S., Nelyubina Y. V. Organometallic cyanotype: formation of Prussian blue by a photochemical decomposition of the arene iron complex // Mendeleev Communications. – 2019. – Т. 29, № 1. – С. 71-73.

4.8. Loskutova N. L., Shvydkiy N. V., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Insertion of carbenoids into X-H bonds catalyzed by the cyclobutadiene rhodium complexes // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Т. 867, № – С. 86-91.

4.9. Kuchuk E., Muratov K., Perekalin D. S., Chusov D. Anthracene-rhodium complexes with metal coordination at the central ring - a new class of catalysts for reductive amination // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2019. – Т. 17, № 1. – С. 83-87.

4.10. Ankudinov N. M., Perekalin D. S. Cyclobutadiene nickel complex as a catalyst for CH-activation reactions: computational study // Mendeleev Communications. – 2019. – Т. 29, № 3. – С. 263-265.

5. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

6. Должность оппонента: старший научный сотрудник.

д.х.н., старший научный сотрудник

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Ученый секретарь ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН,

кандидат химических наук



Д.С. Перекалин

Е.Н. Гулакова

Отзыв официального оппонента на диссертацию Павельева С.А.

«Введение имин- и имид-N-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное C–O сочетание» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.03 – органическая химия

Диссертационная работа Павельева Станислава Алексеевича посвящена исследованию межмолекулярных реакций O-центрированных радикалов, которые приводят к продуктам C–O сочетания. Эта работа находится в общем русле тематики лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН. Химия имин- и имид-N-оксильных радикалов привлекла широкое внимание исследователей лишь недавно (до 2014 года было опубликовано лишь ограниченное число работ) и в настоящее время активно развивается, как основа для новых методов синтеза ценных органических соединений. Поэтому задача, решаемая в рамках представленной работы представляется актуальной и имеет высокую практическую значимость.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Литературный обзор имеет очень большой объем (примерно 100 страниц и 200 ссылок) по меркам обычной кандидатской диссертации и разбит на два раздела, посвященных реакциям имин-N-оксильных и имид-N-оксильных радикалов. Он дает хорошую перспективу для обсуждения собственной работы автора.

Среди несомненных достоинств самой диссертации следует отметить:

1. Исследование базовых реакций, которые имеют фундаментальное значение. В работе используются простые и доступные субстраты и реагенты, благодаря чему такие реакции могут быть использованы в большинстве химических лабораторий.
2. Важным научным результатом является получение и выделение неожиданно стабильного радикала диацетил-оксима.
3. Приличный объем проведенной работы: автором получено и описано более 80 новых соединений. По результатам работы опубликовано

4 статьи в добротных международных журналах (*Org. Chem. Front.*, *RSC. Adv.*, *Beilstein J. Org. Chem.*, *Tetrahedron*).

4. Высокое техническое качество проведенных экспериментов и аккуратное описание данных. В ряде случаев, автор проявил настойчивость и тщательность в анализе веществ, используя, например, спектроскопию ЯМР NMBC ^1H - ^{15}N , количественную спектроскопию ЭПР со стандартом и учётом времени, детектирование следовых количеств металла с использованием ICP-MS. Экспериментальная часть диссертации оформлена согласно высокому современному уровню. Полученные автором результаты следует считать полностью достоверными.
5. Ясное изложение результатов. Введение снабжено общей схемой суммирующей направления исследований, там где необходимо приведены иллюстрации спектров ЯМР с отнесением сигналов, фотографии веществ и т.п.

В качестве замечаний к работе можно отметить следующее:

1. В работе накоплен большой массив экспериментальных данных, но часто не хватает их анализа. Например, практически для каждой реакции изучено влияние типа окислителя на выход целевого продукта, но нет обсуждения причин такого влияния – почему, например, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ приводит к выходу 80%, а родственный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – менее 5% (пример на странице 108).
2. В большинстве случаев, в работе не рассматривается возможная координация металлов-окислителей с радикалами, которая может существенным образом влиять на их стабильность и реакционную способность (например, снижать активность и увеличивать избирательность).
3. За исключением Схемы 1 на странице 106 и некоторых примеров в литературном обзоре, в работе не обсуждается синтетическая или практическая ценность полученных продуктов, например, многочисленных O-замещенных гидроксиламинов.

Эти замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. Работа С.А. Павельева содержит решение задачи, имеющей существенное значение для развития органической химии. Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также четырех научных статьях, опубликованных в рецензируемых международных журналах и реферируемых в базе данных Web of Science. Результаты были также представлены на ряде российских конференций. Разработанные Павельевым С.А. удобные методы могут быть использованы для исследований радикальных реакций в лабораториях МГУ им. М. В. Ломоносова, СПбГУ, ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИБХ им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН, а также в других научных коллективах.

Таким образом диссертация С.А. Павельева полностью соответствует критериям, отраженным в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденном постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, в редакции №335 от 21.04.2016), а её автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Старший научный сотрудник лаборатории №102 ИНЭОС РАН

д.х.н. Перекалин Д. С.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова 28.

Телефон: +7-499-135-9367; email: dsp@ineos.ac.ru



Подпись Д.С. Перекалина заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН,

к.х.н. Е.Н. Гулакова

