

ФИО соискателя Зубков Михаил Олегович

Название диссертации ***Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)-тетрафторпиридина***

Шифр специальности – 1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

17 июня 2024 года

Дата приема к защите

19 июня 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

1 июля 2024 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

на правах рукописи



Зубков Михаил Олегович

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
4-(МЕРКАПТО)ТЕТРАФТОРПИРИДИНА**

1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории функциональных органических соединений №8
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ **Дильман Александр Давидович,**
член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
заведующий Лабораторией функциональных
органических соединений №8 Института органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ **Новиков Михаил Сергеевич,**
доктор химических наук, профессор, руководитель
Лаборатории азаполиеновых и илидных интермедиатов
Института химии СПбГУ

Магдесиева Татьяна Владимировна,
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры
органической химии Химического факультета МГУ

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «18» сентября 2024 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного
совета 24.1.092.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте Института <http://zioc.ru>

Автореферат разослан «___» июля 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991
Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.092.01 ИОХ РАН
доктор химических наук

Г.А. Газиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

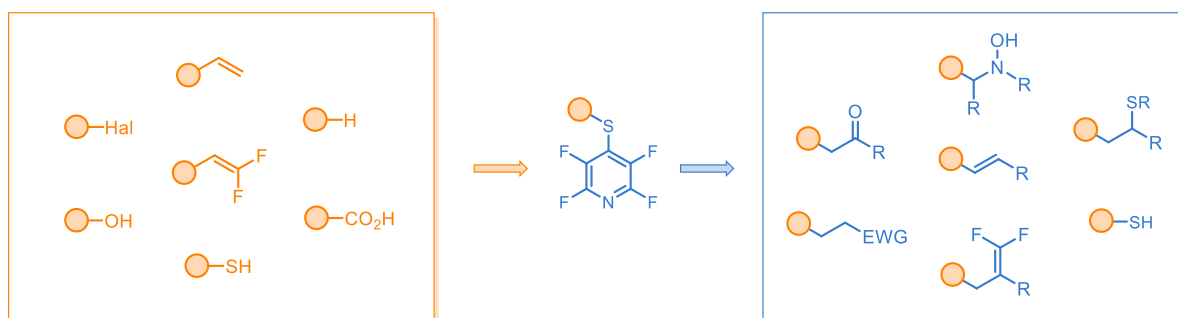
Актуальность проблемы. Химические превращения, протекающие под воздействием света, известны уже более ста лет. Они лежат в основе множества биохимических процессов, а также являются неотъемлемой частью методологии классического органического синтеза. Тем не менее, настоящий ренессанс в синтетической фотохимии произошел только в начале XXI в. после пионерских работ в области фоторедокс-катализа в видимом свете. Хотя свет является одним из самых дешевых источников химической энергии, именно использование фотокатализаторов позволило реализовать его синтетический потенциал, сделав его по-настоящему мягким и универсальным методом.

Своим бурным развитием данная область во многом обязана большому многообразию известных окислительно-восстановительных процессов, характерных для различных классов органических молекул. Перенос данных явлений в синтетическую плоскость с учетом специфики фотокатализа позволил получить широчайшую палитру методов активации самых различных соединений. Даже сегодня основной вектор развития фоторедокс-катализа лежит не столько в совершенствовании известных превращений, сколько в исследовании новых типов химической активации. Это открывает возможности для проведения ранее неизвестных типов реакций и создания новой синтетической методологии.

Поэтому разработка редокс-активных субстратов и источников радикалов является одной из наиболее актуальных задач, стоящих сегодня перед фотокатализом. В настоящей диссертационной работе в качестве таких соединений предлагается использовать производные 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Данный подход к активации соединений призван пролить свет на более общий вопрос реакционной способности функциональных групп на основе перфтораренов. Решение данной задачи призвано упростить и удешевить синтез ценных химических соединений, включая биологически активные соединения, агрохимикаты и функциональные материалы.

Цель работы. Разработка эффективных и селективных методов фотоактивации производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, а также поиск новых методов синтеза таких производных. Использование свободных радикалов, генерируемых из данных производных, для проведения реакций присоединения, замещения и C–H активации (Схема 1).

Схема 1.



Научная новизна и практическая значимость работы. Несмотря на довольно широкое распространение перфтораренов в органическом синтезе, их реакционная способность в основном относится к реакциям функционализации ароматического кольца, что справедливо и в отношении свободно-радикальных превращений. Использование же их в качестве функциональной группы в окислительно-восстановительных процессах ограничено активацией относительно слабых связей

между гетероатомами (N–O, I–O). В настоящей работе впервые показана способность перфторарильных фрагментов обеспечивать активацию связи C–S.

Существующие на сегодняшний день предшественники радикалов, приводящие к образованию радикалов в результате разрыва связи C–S (сульфурилхлориды, сульфониевые соли), обычно используются для генерации фторалкильных радикалов (таких как трифторметил), но не алкильных радикалов (таких как циклогексил). Предложенные в настоящей работе сульфиды благодаря акцепторному эффекту фрагмента перфторпиридина активны в случае как фторалкильных заместителей, так и неактивированных алкильных заместителей. Таким образом, исследован новый универсальный класс предшественников алкильных радикалов.

Исследуемые сульфиды в условиях фоторедокс-катализа в видимом свете были вовлечены в различные процессы, приводящие к образованию связи C–C. В реакцию вступают силиловые эфиры енолов, акцепторы Михаэля, алкенил трифторбораты и гетероциклические арены. Также соответствующие фторалкил-замещенные сульфиды были введены в реакции дифункционализации неактивированных алкенов.

Уникальные свойства производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина были продемонстрированы на примере реакций синтеза соответствующих алкильных производных. Показано, что соответствующий дисульфид является селективным активатором C–H связи алканов. Также эффективность данного дисульфида в качестве ловушки радикалов была продемонстрирована в реакции фотокаталитического тиолирования карбоновых кислот, протекающей с декарбоксилированием.

Предложен метод дефункционализации исследуемых сульфидов с образованием свободных тиолов в присутствии боранов. Показано, что реакция протекает через атаку борильного радикала по перфторарильному фрагменту и имеет цепной характер. Кроме того, возможность атаки алкильных радикалов по перфторарильному фрагменту была показана на примере реакции функционализации алкенов, протекающей через миграцию перфторарильного фрагмента.

Описанные процессы имеют не только синтетическую ценность, продемонстрированную в том числе в реакциях с биологически активными субстратами, но также иллюстрируют различные фундаментальные аспекты фотохимических превращений производных перфтораренов.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 8 статей в ведущих международных и российских журналах и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Аппробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2021), Всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2022), XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (ННГУ, Нижний Новгород, 2023), Всероссийской конференции «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты» (ИОХ РАН, Москва, 2023), Всероссийской научной школе-конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней» (Красновидово, 2023), Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии» (ИОНХ РАН, Москва, 2024).

Структура и объем работы. Диссертационное исследование включает в себя введение, обзор литературы на тему «Радикальные реакции, обусловленные влиянием полифторарильного фрагмента», обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы.

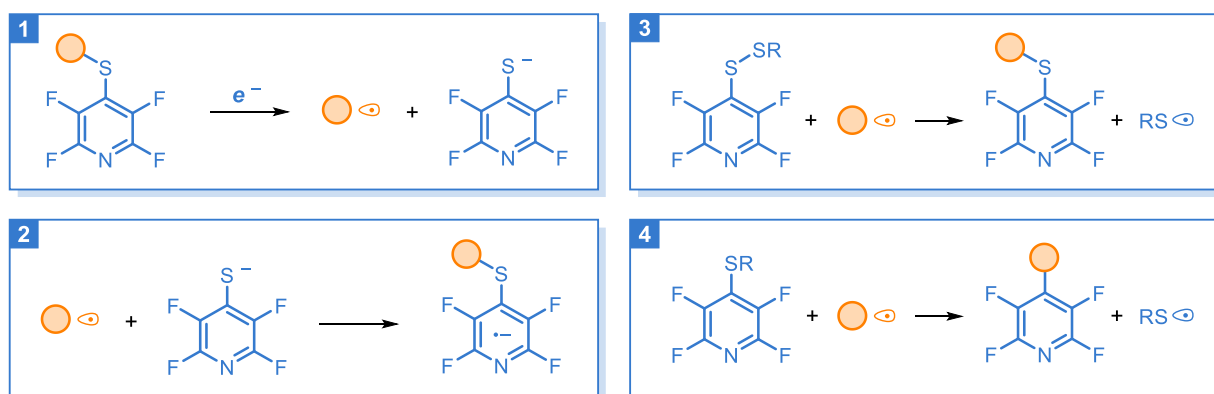
Библиографический список включает 263 источника. Работа изложена на 197 страницах, включая 126 схем и 7 таблиц.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, проф. РАН, д.х.н. Дильману Александру Давидовичу, н.с., к.х.н. Кособокову Михаилу Дмитриевичу, в.н.с., д.х.н. Левину Виталию Владимировичу, а также всем своим соавторам за помощь и поддержку на всех этапах выполнения работы. Автор особенно признателен Трифонову А.Л., Смирнову В.О., Панферовой Л.И., Супрановичу В.С. за ценные советы, обсуждения и помощь в работе. Диссертационное исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 18-53-53009, 20-33-70066), Российского научного фонда (проекты 19-73-00088, 21-73-10129, 23-43-00026), а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа посвящена изучению радикальных превращений производных 4-(меркапто)-тетрафторпиридина, затрагивающих четыре фундаментальных аспекта их реакционной способности. Их схематическое изложение приведено на Схеме 2. Первая часть посвящена процессам одноэлектронного восстановления исследуемых сульфидов. Вторая часть – обратному процессу, протекающему при взаимодействии радикала и тиолят-аниона. Третья часть посвящена реакциям гомолитического замещения у атома серы в соответствующем дисульфиде. В четвертой части изучены случаи атаки радикалов по ароматическому кольцу исследуемых сульфидов.

Схема 2.

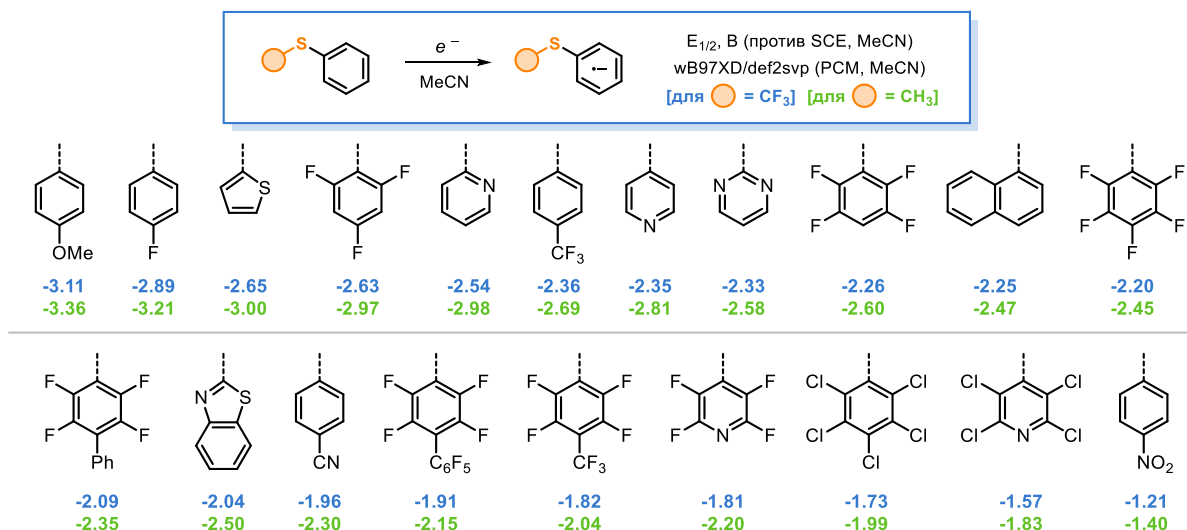


1. Одноэлектронное восстановление производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина

В литературе известны примеры использования перфторарильных заместителей в качестве вспомогательных групп в реакциях восстановления относительно слабых связей, таких как N–O. В данной работе мы решили выяснить, может ли аналогичный подход быть использован для восстановления связей с атомом углерода. Для этого мы выбрали связь углерод-серы. Это связано с лабильностью данной связи в радикальных реакциях, а также богатой химией соединений серы, что особенно удобно для получения разнообразных по структуре сульфидов.

Для выбора наиболее оптимальной активирующей группы мы провели предварительный скрининг с помощью квантово-химических расчетов в рамках метода теории функционала плотности (DFT). Для этого нами были рассчитаны потенциалы восстановления трифторметил- и метилзамещенных арилсульфидов (Схема 3). Анализ показал, что наиболее сильное снижение потенциалов наблюдается в случае перфторированных заместителей и особенно 4-тетрафторпиридинового фрагмента.

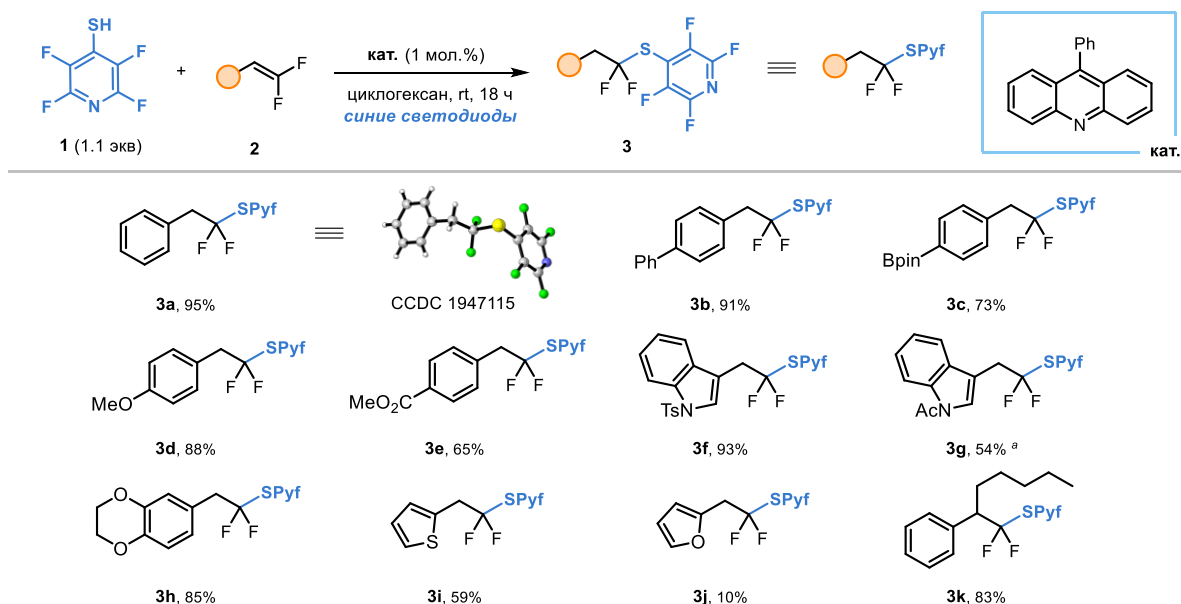
Схема 3.



По данному критерию перспективными кандидатами являются также перхлорированные и нитро-замещенные производные, однако они обладают недостатками. Так, перхлорированные соединения склонны к восстановлению связи C–Cl с образованием арильных радикалов, а нитропроизводные также проявляют ненужную активность в фотокаталитических реакциях.

В первую очередь мы решили проверить, возможна ли активация фторалкилированных производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в условиях фоторедокс-катализа. Для этого мы синтезировали ряд таких сульфидов с помощью тиол-еновой реакции. В данном конкретном случае взаимодействие 4-(меркапто)тетрафторпиридина **1** и β,β -дифторстирола **2** лучше всего протекает в циклогексане в присутствии каталитических количеств 9-фенилакридина при облучении синим светом в течение 18 часов (Схема 4).

Схема 4.



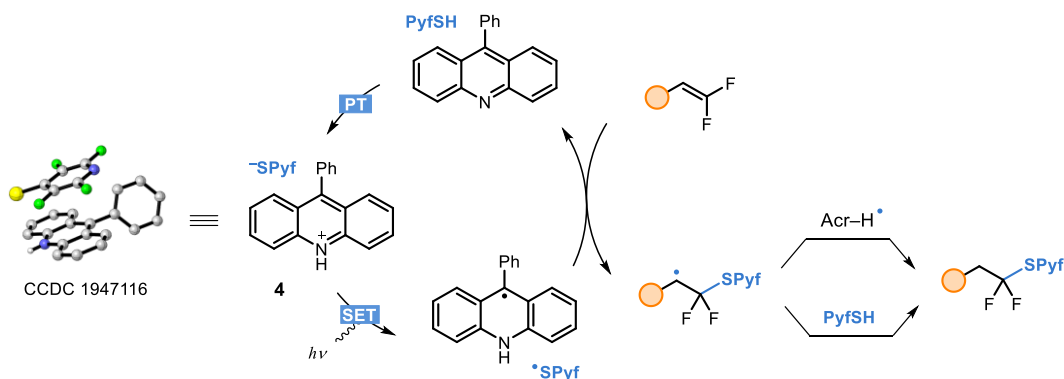
^a Реакция проводилась в CH₂Cl₂.

Для проверки методики в оптимальных условиях был синтезирован ряд сульфидов **3**. Ароматические и гетероароматические субстраты приводят к образованию целевых продуктов с отличными выходами. Все реакции проводились с загрузкой исходного стирола 5 ммоль, масштабирование синтеза до граммовых количеств сульфида протекает без потери выхода.

Единственным исключением стал фурилзамещенный продукт **3j**, низкий выход которого объясняется высокой нестабильностью исходного алкена. Также был получен продукт **3k**, являющийся производным α -пентилзамещенного *гем*-дифторстирола. В отличие от стиролов, алифатические *гем*-дифторалкены приводят к образованию целевых сульфидов лишь в следовых количествах. Структура продукта **3a** также была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

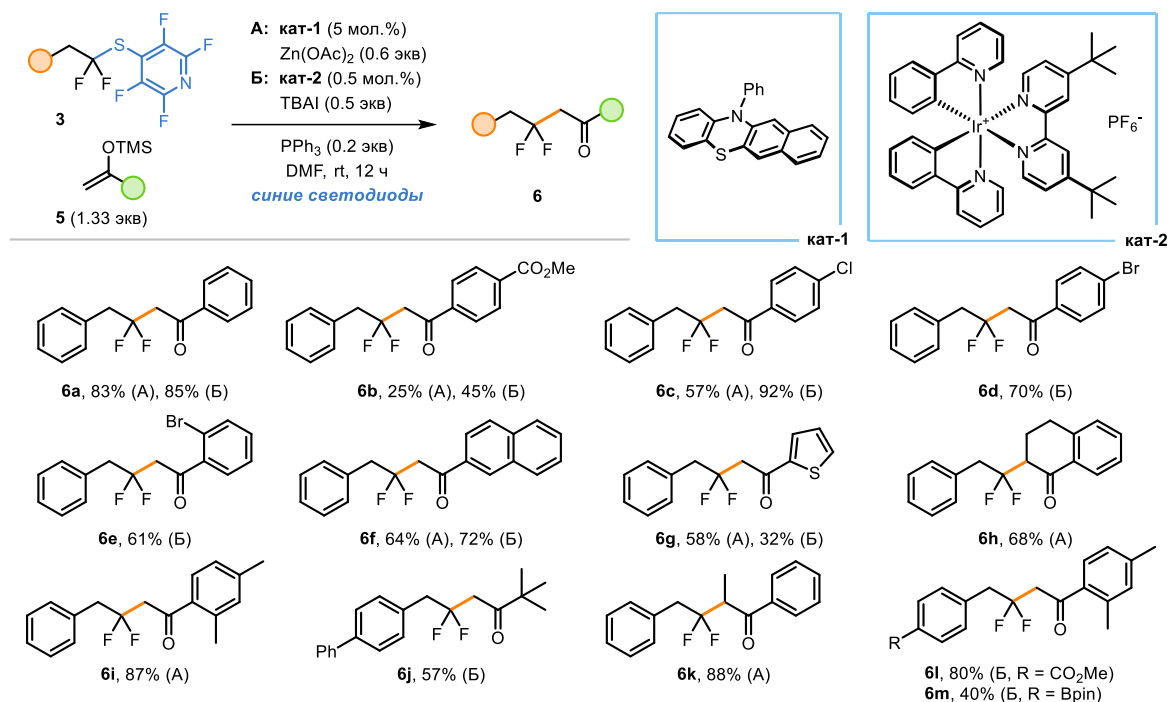
С точки зрения механизма реакции, использование акридинового катализатора согласуется с реализацией так называемого протон-связанного переноса электрона (*англ.* proton coupled electron transfer, PCET) для активации тиола. Теоретически данная стадия может протекать как согласованно, так и через последовательное депротонирование-окисление тиола **1** (Схема 5). Однако в данном случае, вероятно, реализуется именно второй случай. В пользу этого говорит образование соли **4** при смешивании акридинового катализатора и тиола **1**. Данное соединение было выделено в индивидуальном кристаллическом виде и имеет ярко-красную окраску, а его структура была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Предположительно, после фотовозбуждения данного интермедиата образуется тиильный радикал, присоединяющийся к кратной связи *гем*-дифторстирола с образованием бензильного радикала. Данный радикал, в свою очередь, переносит атом водорода либо от восстановленного акридина (тритил-подобного радикала), либо от следующей молекулы тиола, тем самым обеспечивая развитие радикальной цепи.

Схема 5.



Следующим нашим шагом было изучение активности данных сульфидов **3** в условиях фоторедокс-катализа. По данным циклической вольтамперометрии потенциал восстановления данного сульфида составляет $-1,36$ В против SCE, что делает их подходящими субстратами для восстановления как металлсодержащими, так и органическими фотокатализаторами. В качестве модельной реакции нами было выбрано взаимодействие данных сульфидов с силиловыми эфирами енолов **5**, приводящее к образованию кетонов **6** (Схема 6). В ходе оптимизации мы обнаружили, что ключевым фактором для эффективного протекания данного процесса является присутствие ацетата цинка, роль которого, по всей видимости, заключается в связывании образующегося в ходе реакции PyfSTMS. Реакция наиболее эффективно протекает в полярных апротонных растворителях, однако лучшая воспроизводимость достигается в DMF. Найденные нами оптимальные условия включают в себя проведение реакции в присутствии ацетата цинка (0.6 экв), трифенилфосфина (0.2 экв) и фенотиазинового фотокатализатора **кат-1** (5 мол.%) при облучении синим светом в DMF в течение 12 часов (методика А). Тем не менее, для некоторых еноловых эфиров **5** более оптимальными были найдены условия с использованием иридиевого фотокатализатора **кат-2** в присутствии иодида тетрабутиламмония (методика Б).

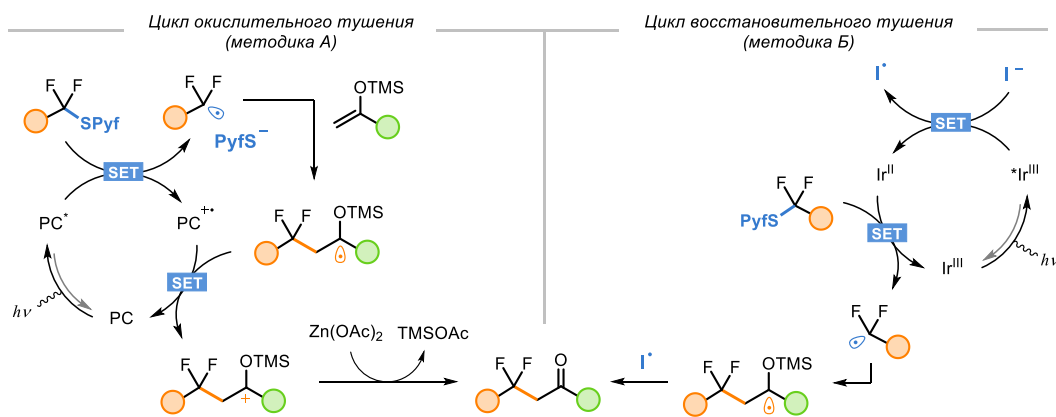
Схема 6.



Для проверки методики в оптимальных условиях был синтезирован ряд кетонов **6** (Схема 6). Методика А дает хорошие результаты для большинства еноловых эфиров. К сожалению, некоторые галоген-замещенные субстраты во время реакции претерпевают побочное восстановление связи углерод-галоген, индуцированное фенотиразиновым катализатором. Для EWG-замещенных силиленолятов также наблюдаются низкие выходы наряду с побочными продуктами радикальной олигомеризации. Этих недостатков в значительной степени лишены условия методики Б.

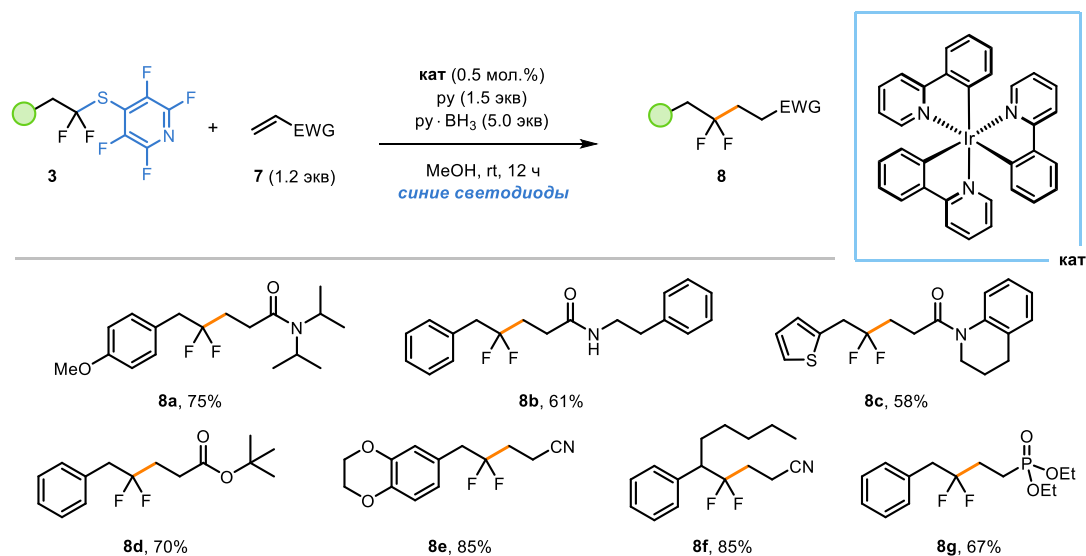
С точки зрения механизма реакции, в случае методики А реализуется фотокаталитический цикл окислительного гашения (Схема 7). На первой стадии возбужденный катализатор восстанавливает сульфид, анион-радикал которого претерпевает фрагментацию с образованием фторалкильного радикала. Последний присоединяется к кратной связи енолового эфира, и образующийся α -кислородзамещенный радикал восстанавливает окисленную форму фотокатализатора, тем самым регенерируя его. В случае методики Б, по всей видимости, реализуется цикл восстановительного гашения. Иодид-анион в данном случае лишь перенаправляет цикл в нужном направлении, а также может выступать медиатором окисления α -кислородзамещенного радикального интермедиата. Кроме того, нами было показано, что в случае использования перфторфенил-замещенного сульфида реакция протекает с выходом всего 13%.

Схема 7.



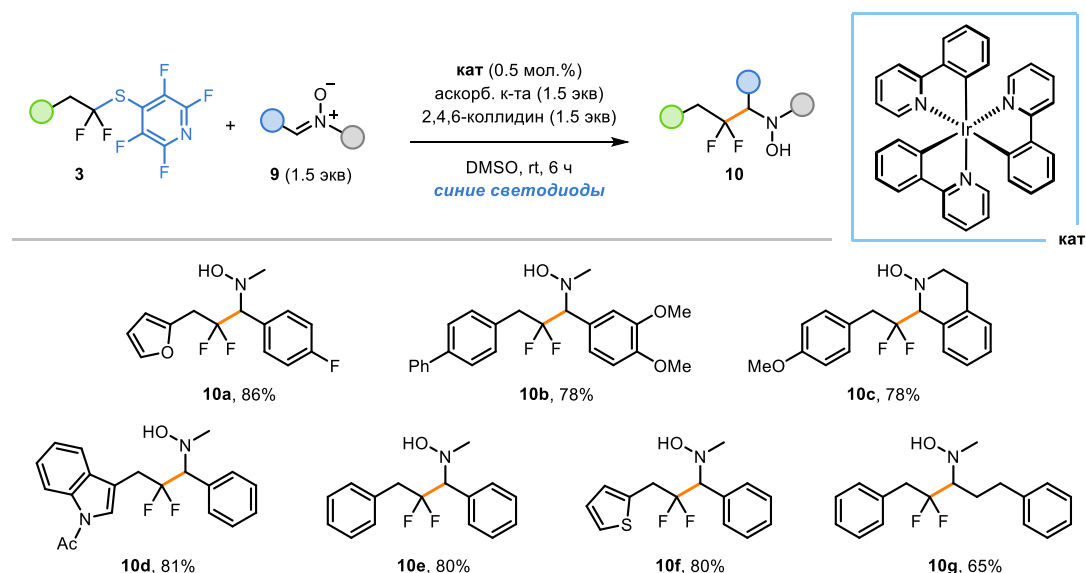
Помимо еноловых эфиров, нами были разработаны протоколы для перехвата генерируемых таким образом фторированных радикалов на другие радикальные ловушки. Так, были найдены условия для присоединения к акцепторам Михаэля и нитронам. В отличие от предыдущего редокс-нейтрального процесса, данные реакции для баланса требуют наличия в системе восстановителя. В первом случае в роли такого реагента выступает комплекс пиридин-боран. Так, взаимодействие сульфидов **3** и акцепторных алкенов **7** протекает в присутствии избытка пиридин-боранового комплекса и иридиевого фотокатализатора при облучении синим светом в метаноле (Схема 8). В данных условиях фторалкильные радикалы были успешно присоединены к акриламидам, *трет*-бутилакрилату, акрилонитрилу и винилфосфонату с образованием соответствующих продуктов **8**.

Схема 8.



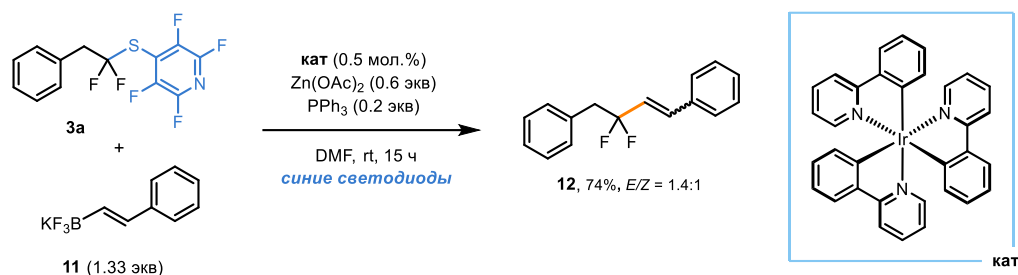
Нитроны **9** присоединяют радикалы в присутствии аскорбиновой кислоты и 2,4,6-коллидина. В присутствии того же иридиевого фотокатализатора *fac*-Ir(ppy)₃ при облучении синим светом в DMSO с хорошими выходами был получен ряд гидроксиламинов **10** (Схема 9). Даже нитрон, полученный из енолизируемого альдегида, дает ожидаемый продукт присоединения **10g**. Вероятно, в двух последних реакциях пиридин-боран и аскорбат-анион выступают в роли одноэлектронных восстановителей для фотокаталитического цикла восстановительного тушения.

Схема 9.



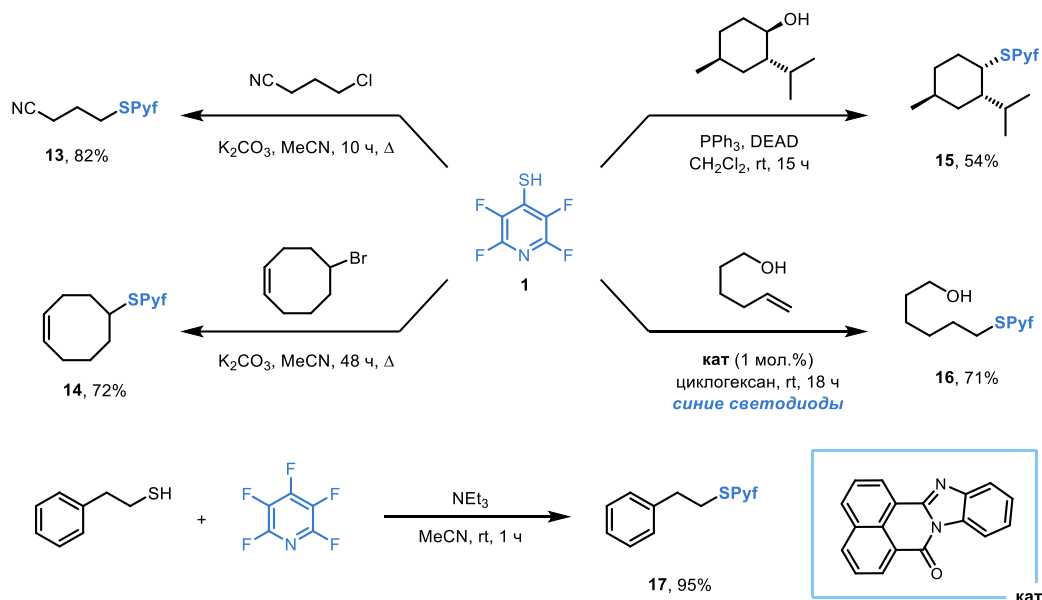
Также мы показали, что иридий-катализируемая реакция между сульфидом **3a** и стирилтрифторборатом калия **11** приводит к образованию продуктов *инсо*-замещения борной группы с выходом 75% в виде смеси *цис*- и *транс*-алкенов **12** (Схема 10).

Схема 10.



Следующим предпринятым нами шагом было изучение редокс-активности нефторированных аналогов обсуждаемых сульфидов на предмет возможности генерирования алкильных радикалов. В рамках классического органического синтеза они могут быть получены различными методами исходя из 4-(меркапто)тетрафторпиридина **1** (Схема 11).

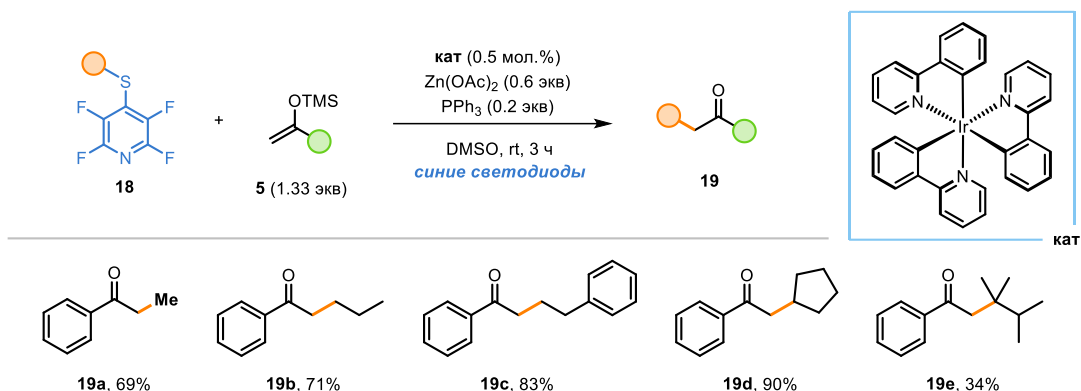
Схема 11.



Например, в рамках реакции нуклеофильного замещения в первичных и вторичных алкилгалогенидах были синтезированы сульфиды **13** и **14**. Реакция Мицунобу позволяет получать производные спиртов (продукт **15**), а тиол-еновая реакция в фотокаталитических условиях, схожих с ранее описанными (см. Схема 4), позволяет функционализировать алкены (продукт **16**), причем как арилзамещенные, так и неактивированные. Наконец, целевые сульфиды могут быть легко получены напрямую из тиолов с помощью реакции с пентафторпиридином (продукт **17**).

В первую очередь активность таких сульфидов была проверена нами в реакции с еноловыми эфирами (Схема 12). Для этого были использованы слегка модифицированные условия реакции: облучение синим светом в DMSO в присутствии ацетата цинка, трифенилфосфина и каталитических количеств *fac*-Ir(ppy)₃. К нашему удивлению, первичные, вторичные и даже метилзамещенный сульфиды **18** в данных условиях показали себя весьма эффективными источниками радикалов, приводящими к образованию кетонов **19** с хорошими выходами. Тем не менее, в реакциях с участием третичных алкильных радикалов по неизвестным причинам наблюдаются невысокие выходы целевого продукта **19e**.

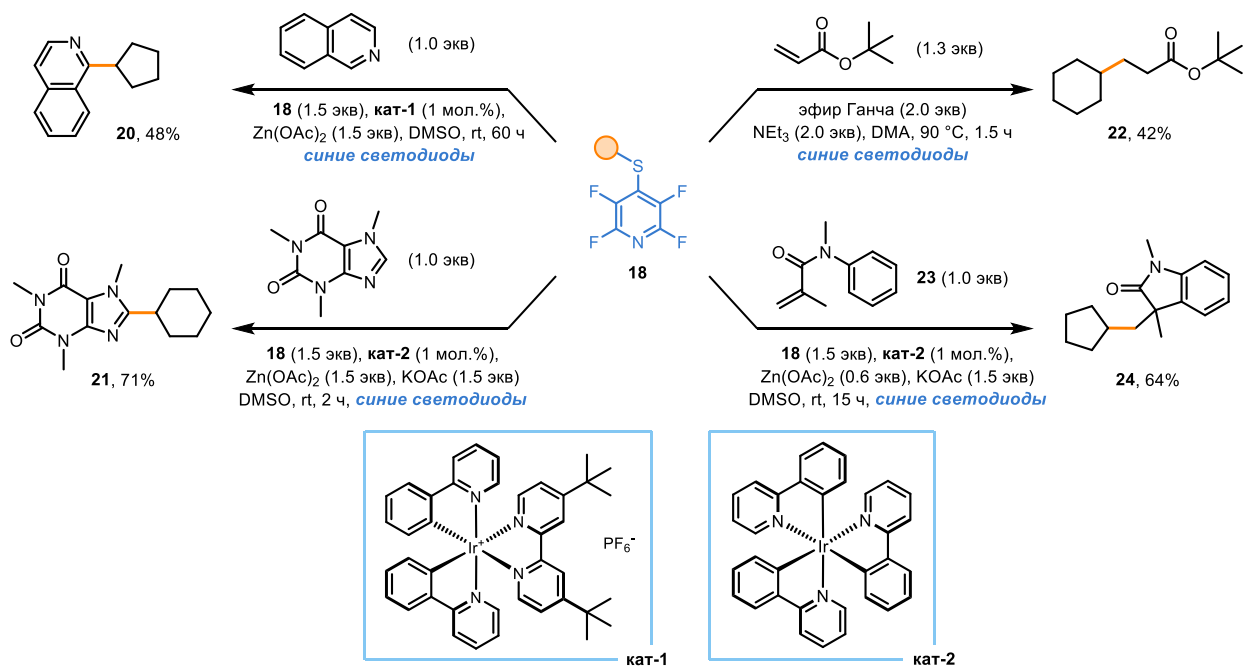
Схема 12.



В то время как реакция фторалкильных сульфидов с еноловыми эфирами шла со схожей эффективностью в MeCN, DMSO и DMF, данная реакция демонстрирует сильное снижение выхода при переходе от DMSO к другим растворителям. Вероятно, это связано с более низким потенциалом восстановления данных сульфидов и необходимостью стабилизации заряженных частиц растворителем высокой полярности. В случае перфторфенильного аналога сульфида **18** в реакции наблюдаются лишь следовые количества продукта. Это согласуется с заметным уменьшением потенциала восстановления данного сульфида по сравнению с производным перфторпиридина (–2,05 В и –1,84 В отн. SCE в DMSO соответственно).

Среди других опробованных нами ловушек были гетероциклические арены и акцепторы Михаэля (Схема 13). Так, изохинолин и кофеин в условиях фоторедокс-катализа претерпевают C–H функционализацию с образованием продуктов **20** и **21**. Реакция Гизе с *трет*-бутилакрилатом протекает в синем свете в отсутствие фотокатализатора в присутствии фотоактивного эфира Ганча с образованием продукта **22**. Наконец, фотокатализируемое взаимодействие с метакриламидом **23** протекает посредством радикальной циклизации с образованием индолона **24**.

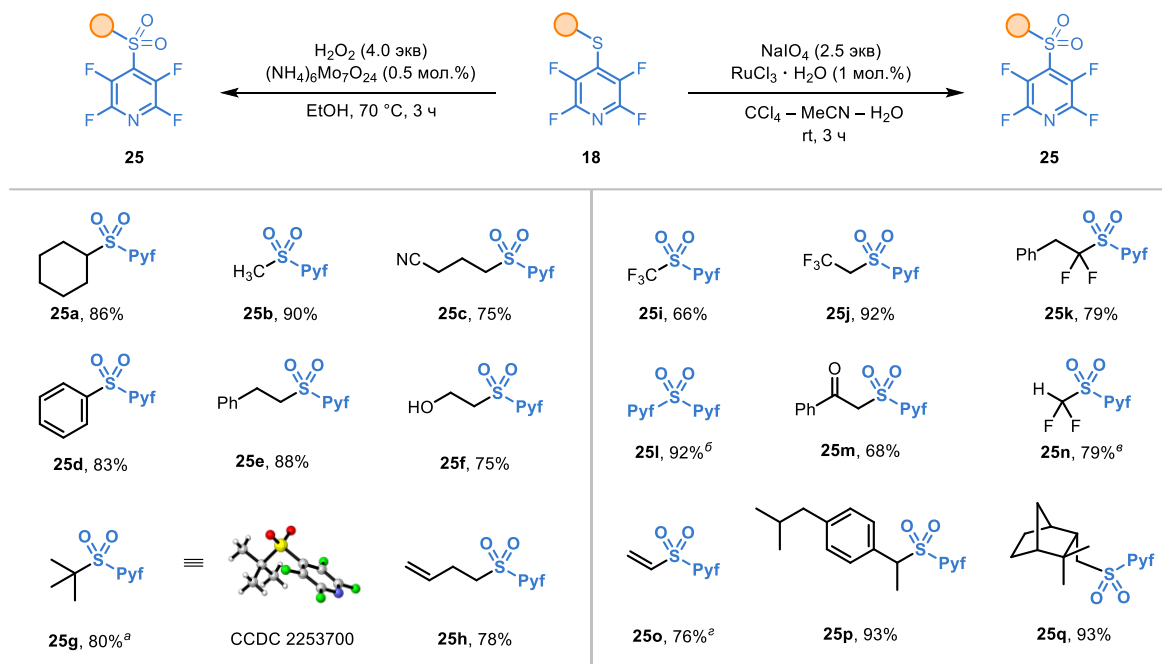
Схема 13.



Тем не менее некоторые радикальные ловушки, такие как α -трифторметилстиролы, оказались неэффективны в реакциях с исследуемыми сульфидами. Для преодоления этой проблемы нами было принято решение окислить данные сульфиды до соответствующих сульфонов с целью

еще сильнее повысить их восстановительный потенциал. Из-за повышенной акцепторности данные сульфиды часто не окислялись в рамках классических подходов. Поэтому нами были использованы два метода для реализации такого окисления (Схема 14). В рамках первого подхода предполагается нагревание сульфида **18** с перекисью водорода в этаноле в присутствии гептамолибдата аммония. Метод хорошо подходит для алкильных и арильных производных, а также толерантен к наличию кратных связей, нитрильной и гидроксильной групп. Второй подход подразумевает окисление сульфидов периодатом натрия при катализе хлоридом рутения. Метод особенно незаменим в случае фторалкилированных сульфидов, не реагирующих в условиях первого подхода. Таким образом были получен ряд фторированных и нефторированные сульфонов **25**.

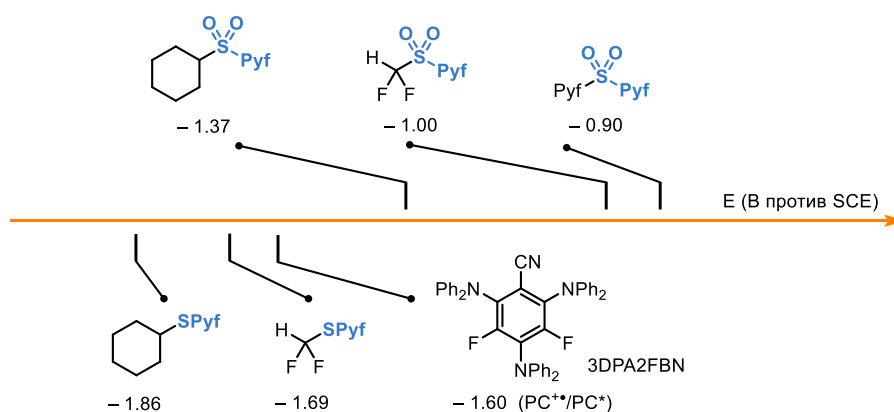
Схема 14.



^a Реакция проводилась при комнатной температуре в течение двух дней. ^b Реакция проводилась при 60 °C в течение 30 часов. ^c Продукт получен из фторалкилсилана Me₃SiCF₂SPyf. ^d Продукт получен из хлорзамещенного сульфида ClCH₂CH₂SPyf. По окончании реакции смесь обработана K₂CO₃ для полной конверсии в продукт.

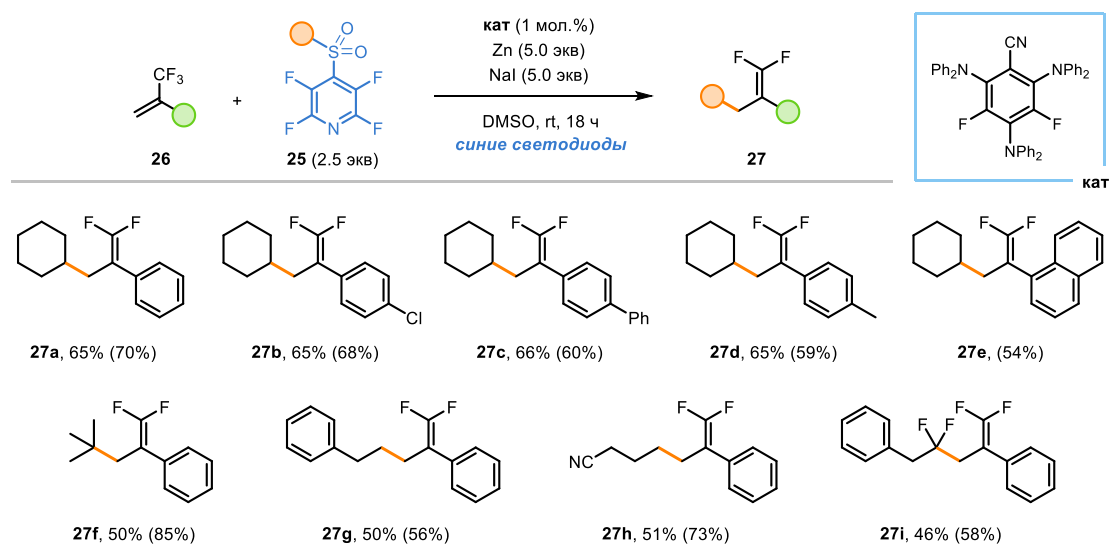
Согласно данным циклической вольтамперометрии, для данных сульфонов действительно характерны более высокие восстановительные потенциалы. В среднем, наблюдается уменьшение потенциала приблизительно на 0,5 В (Схема 15). Это позволяет предположить возможность восстановления данных субстратов не только иридиевыми катализаторами, но и более слабыми, но в то же время доступными цианоареновыми катализаторами, такими как 3DPA2FBN.

Схема 15.



В найденных нами оптимальных условиях сульфоны **25** вступают в реакцию фотокаталитического алкилирования α -трифторметилстиролов **26** в присутствии фотокатализатора 3DPA2FBN при облучении синим светом в ацетонитриле (Схема 16). В качестве стехиометрического восстановителя была использована цинковая пыль в присутствии иодида натрия. В данных условиях нами были успешно получены продукты **27**, содержащие хлор-, фенил- и метиламещенные ароматические фрагменты. В реакции α -нафтилстирола наблюдалась неполная конверсия с образованием продукта **27e** с выходом 54% по данным ^{19}F ЯМР. Реакция эффективно протекает с сульфонами, приводящими к генерации первичных, вторичных и третичных радикалов. Кроме того, дифторированный алкильный радикал также был введен в реакцию (продукт **27i**).

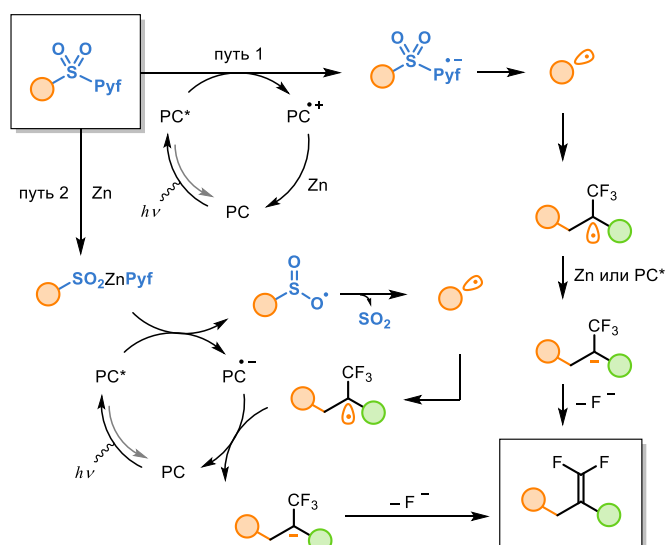
Схема 16.



^a Выход согласно ^{19}F ЯМР. В скобках приведен выделенный выход.

С точки зрения механизма реакции можно предположить два альтернативных пути (Схема 17). В первом случае (путь 1) реализуется восстановление сульфона фотовозбужденным катализатором с последующей фрагментацией до алкильного радикала и сульфинат-аниона. Образовавшийся радикал может быть перехвачен α -(трифторметил)стиролом с образованием бензильного радикала, который при восстановлении теряет фторид-анион.

Схема 17.



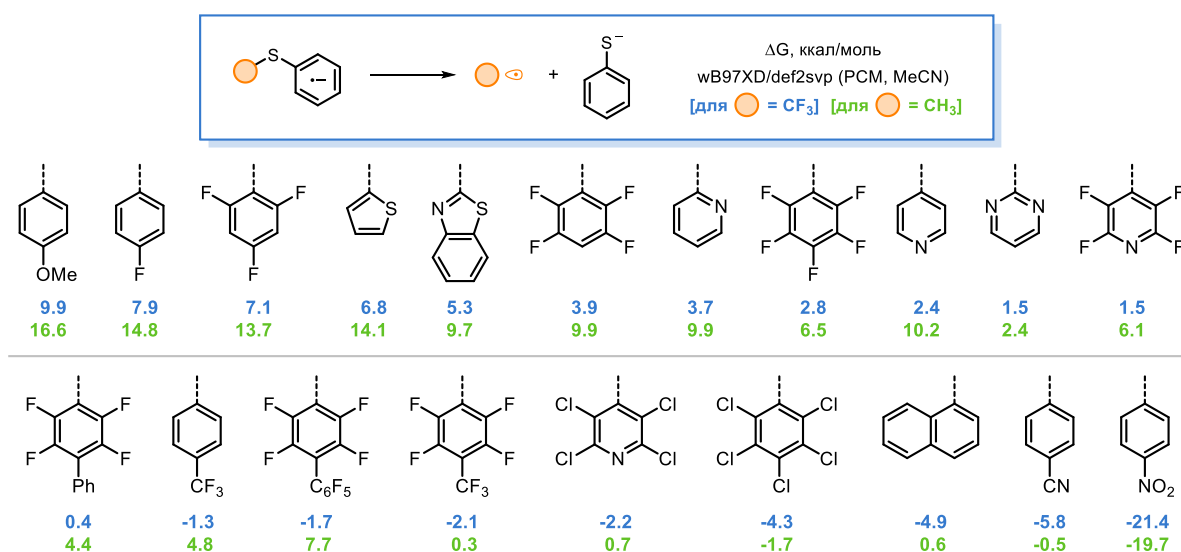
Альтернативный механизм (путь 2) предполагает образование из сульфона циклоорганического реагента. В этом случае дальнейшее превращение можно рассматривать как электронейтральное взаимодействие алкилсульфината и α -(трифторметил)стирола через фотокаталитический цикл, включающий восстановительное тушение фотокатализатора. Однако против данного пути говорит то, что сульфинильные радикалы, как известно, претерпевают эффективную фрагментацию только в случае образования фторированных алкильных радикалов.

Таким образом, нами была продемонстрирована уникальная активность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях фотокаталитического восстановления с образованием алкильных радикалов и тиолят-аниона. Подобная реакционная способность не характерна даже для их ближайших аналогов, таких как перфторфенилалкилсульфиды. Образующиеся алкильные радикалы успешно вступают в реакции образования C–C связи с различными радикальными ловушками.

2. Дифункционализация алкенов при помощи производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина

В то время как в предыдущем разделе речь шла о процессе разрыва связи C–S, необходимо обсудить и обратный процесс (ассоциативный). Обсуждавшиеся ранее потенциалы восстановления сульфидов (Схема 3) говорят лишь о выгоде образования соответствующих анион-радикалов, но ничего не говорят о выгоде последующего мезолитического разрыва связи в данных интермедиатах. Поэтому нами также были рассчитаны термодинамические параметры такого разрыва (Схема 18).

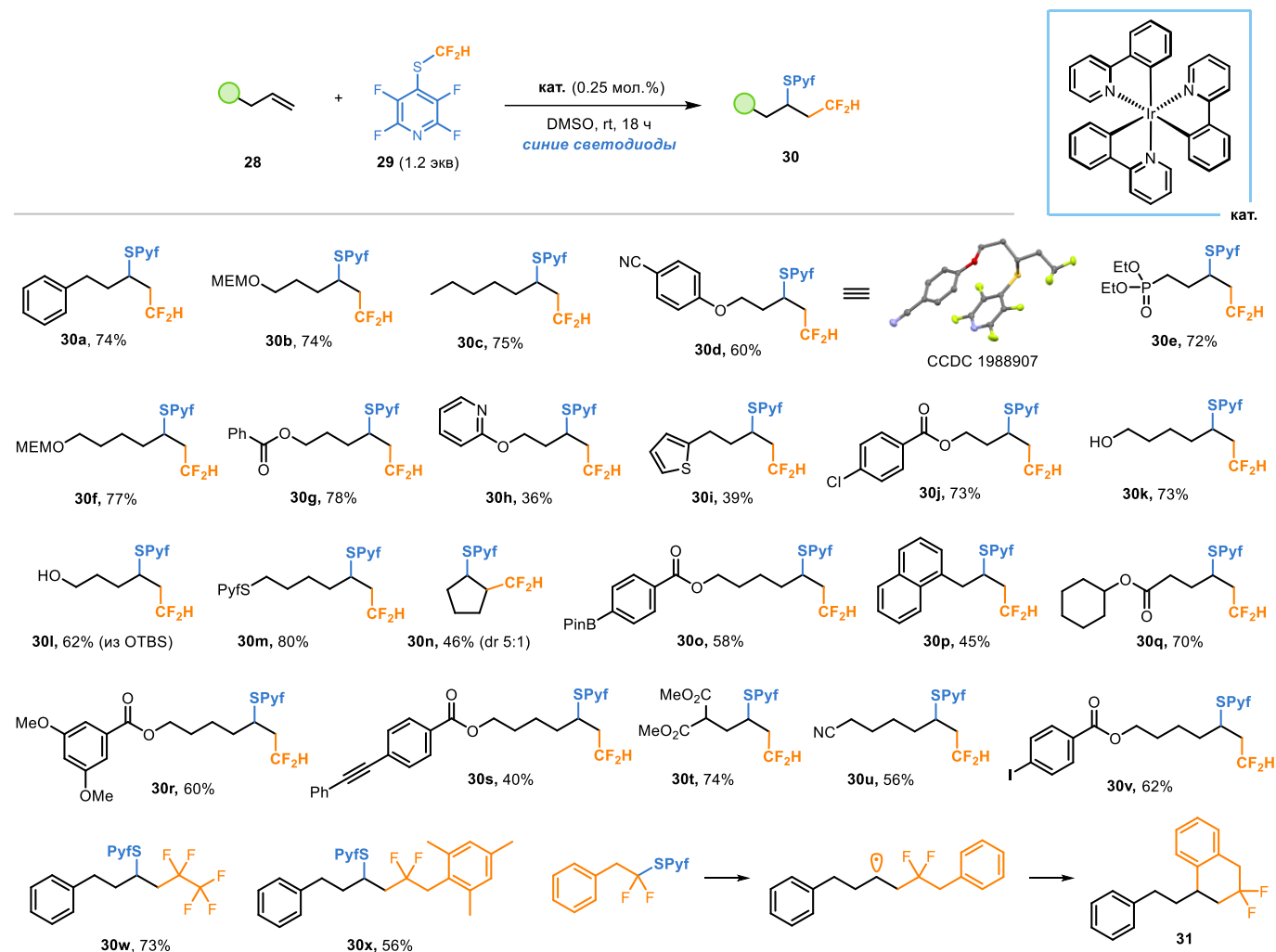
Схема 18.



Полученные данные свидетельствуют о наличии заметной корреляции: чем легче сульфид восстанавливается до анион-радикала, тем легче происходит фрагментация анион-радикала до алкильного радикала и тиолят-аниона. Однако здесь важно отметить, что даже для акцепторных сульфидов данный процесс остается приблизительно электронейтральным с учетом погрешности метода. В частности, для производных пентафторпиридина в ацетонитриле свободные энергии фрагментации анион-радикалов составили 1,5 и 6,1 ккал/моль. Такие значения позволяют предположить, что подобные стадии образования связи C–S могут протекать и на практике в реальных фотокаталитических системах. Далее мы рассмотрим процесс, в ходе которого предположительно реализуется такое взаимодействие.

Ранее нами были продемонстрированы реакции сульфидов с донорными и акцепторными алкенами (см. Схемы 6, 8). В продолжение данных исследований мы решили провести реакцию между алифатическими алкенами **28** и фторалкилсульфидом **29**. Начальные результаты показали, что в данном случае образуется продукт дифункционализации алкена **30** (Схема 19). Дальнейшая оптимизация показала, что наилучшим растворителем для данной реакции является DMSO, а фотокатализатором – *fac*-Ir(ppy)₃. Тем не менее, реакция в значительной степени идет также и с другими фотокатализаторами, в том числе окислительными. Данные наблюдения свидетельствуют о возможности цепного характера данного превращения.

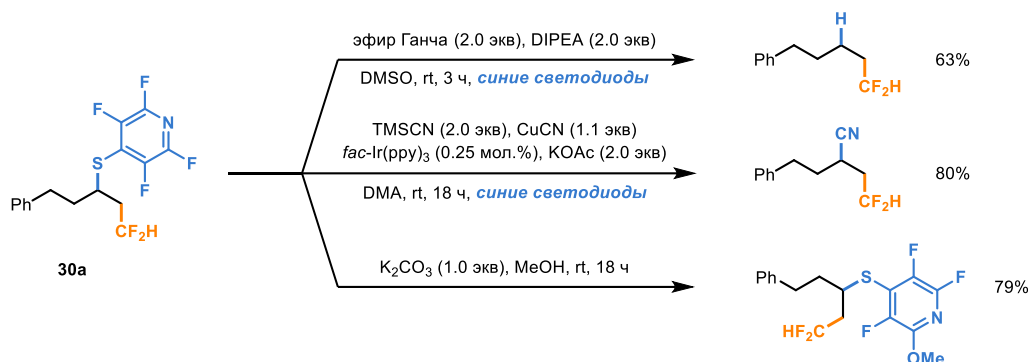
Схема 19.



В оптимальных условиях в данную реакцию был введен ряд алкенов **28**. Было показано, что реакция толерантна к наличию свободных гидроксильных, нитрильных, сложноэфирных и борильных групп. Фрагмент MEM-защищенного спирта также остается нетронутым (продукт **30f**), в то время как TBS-защищенный спирт в данных условиях претерпевает снятие защиты (продукт **30l**). Циклопентен также вступает в реакцию с образованием продукта **30n** с умеренным выходом. Реакция масштабируется до граммовых количеств продукта без сильного снижения выхода.

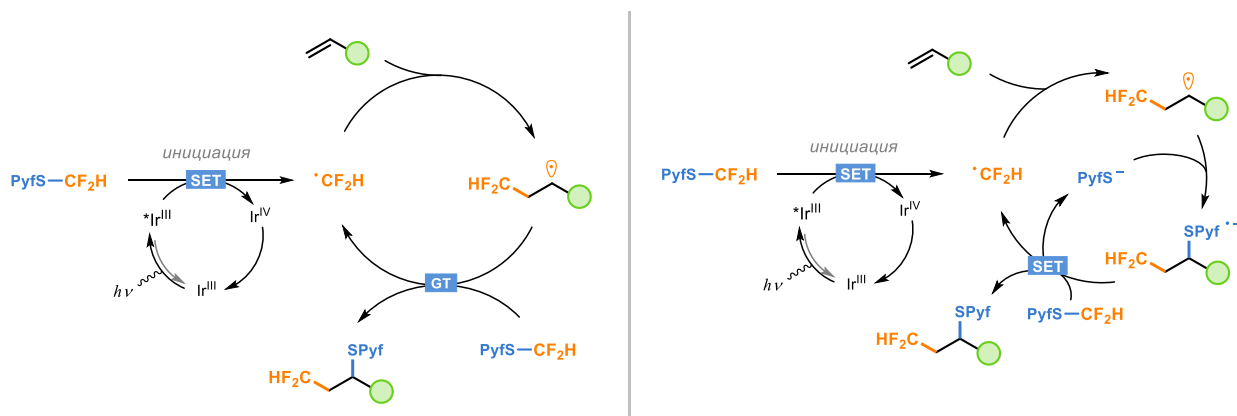
Помимо дифторметильного радикала в реакцию вступают и другие дифторалкильные радикалы (продукты **30w,x**). В случае 2-фенил-1,1-дифторэтильного радикала вместо ожидаемого продукта был выделен замещенный тетралин **31**. К сожалению, стирол и 1,1-дизамещенные алкены оказались неподходящими субстратами для данной реакции. Кроме того, сульфидный фрагмент может претерпевать дальнейшую функционализацию – как радикально, так и полярно (Схема 20).

Схема 20.



Механизм данного процесса необычен. Хотя на первый взгляд может показаться, что реакция схожа с классическими реакциями галогенидов, протекающих по типу АТРА (*англ.* atom transfer radical addition), до сих пор не было известно примеров реализации стадии радикального переноса атома (группы) алкильными радикалами с образованием связи С–S. Это ограничение можно обойти при помощи катализа переходными металлами (такими как медь и железо) или через присоединение по тиокарбонильной группе (применяется в RAFT-полимеризации). Однако «истинного» радикального переноса сера-центрированной группы $C(sp^3)$ -радикалом, по нашим данным, описано не было. Тем не менее, изначально мы предположили, что в данном случае происходит именно такой радикальный перенос, а его эффективность списали на вклад полярных эффектов – нуклеофильный алкильный радикал атакует атом серы, электрофильность которого повышена благодаря эффекту акцепторной перфторарильной группы. Действительно, согласно DFT-расчетам, свободная энергия активации такой стадии в случае производного перфторпиридина заметно ниже, чем для фенильного аналога (22.0 против 25.5 ккал/моль). Данная стадия хорошо укладывается в классический цепной механизм реакций типа АТРА (Схема 21, левая часть).

Схема 21.



Тем не менее, позже мы пересмотрели механизм данной реакции. На сегодняшний день более вероятным объяснением наблюдаемой трансформации мы считаем механизм, включающий в себя стадию анион-радикальной рекомбинации (Схема 21, правая часть). Хотя обычно такая стадия свойственна $C(sp^2)$ -центрированным радикалам (например, в реакциях S_{RM1}), в пользу данного механизма говорит, в частности, обратимость разрыва С–S связи, демонстрируемая расчетными методами (Схема 18).

Ввиду цепного характера процесса роль фотокатализатора в данном случае, по всей видимости, сводится к инициации реакции. Об этом свидетельствует и упоминавшаяся ранее слабая зависимость выхода реакции от окислительно-восстановительных свойств конкретного

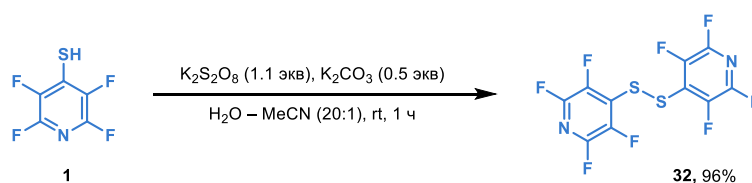
фотокатализатора. Отдельно стоит сказать, какую роль играет в данном процессе перфторированный заместитель. Хотя более донорные тиолят-анионы также должны участвовать в анион-радикальной рекомбинации, именно акцепторный заместитель позволяет протекать SET-стадии радикальной цепи (Схема 21, правая часть). Другими словами, в случае перфторированного тиола **1** достигается необходимый баланс свойств: тиолят-анион остается достаточно сильным нуклеофилом, а фторалкилсульфид – достаточно сильным одноэлектронным окислителем.

Таким образом, нами была продемонстрирована уникальная способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина вступать в реакции не только разрыва, но и образования связи C–S. Ключевая роль в данном процессе отводится редкой стадии рекомбинации алкильного радикала и аниона.

3. Получение производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях соответствующего дисульфида

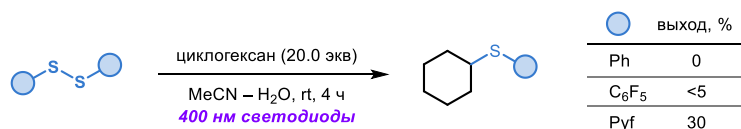
Следующим шагом наших исследований стало изучение активности производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в отношении атаки свободных радикалов. Первым объектом изучения стал дисульфид **32**, получаемый при окислении 4-(меркапто)тетрафторпиридина персульфатом калия с почти количественным выходом (Схема 22). Целевой продукт представляет собой кристаллическое вещество желтоватого оттенка.

Схема 22.



Одним из важнейших свойств дисульфидов является низкая энергия диссоциации связи S–S, обусловленная относительной стабилизацией S-центрированных тиильных радикалов. Это делает их как привлекательными ловушками свободных радикалов, так и эффективными источниками тиильных радикалов. Поэтому в первую очередь мы решили проверить возможность перехвата данной радикальной ловушкой алкильных радикалов, генерируемых из алканов с помощью НАТ-активаторов. Однако быстро выяснилось, что данная реакция не требует дополнительных активаторов помимо самого дисульфида (Схема 23). Так, в отличие от фенилдисульфида перфторированные дисульфиды приводят к образованию заметных количеств алкилсульфидов при облучении видимым светом в циклогексане. Низкие выходы, по всей видимости, объясняются образованием в ходе реакции свободного тиола, ингибирующего реакцию из-за своей способности выступать донором атома водорода по отношению к алкильным радикалам.

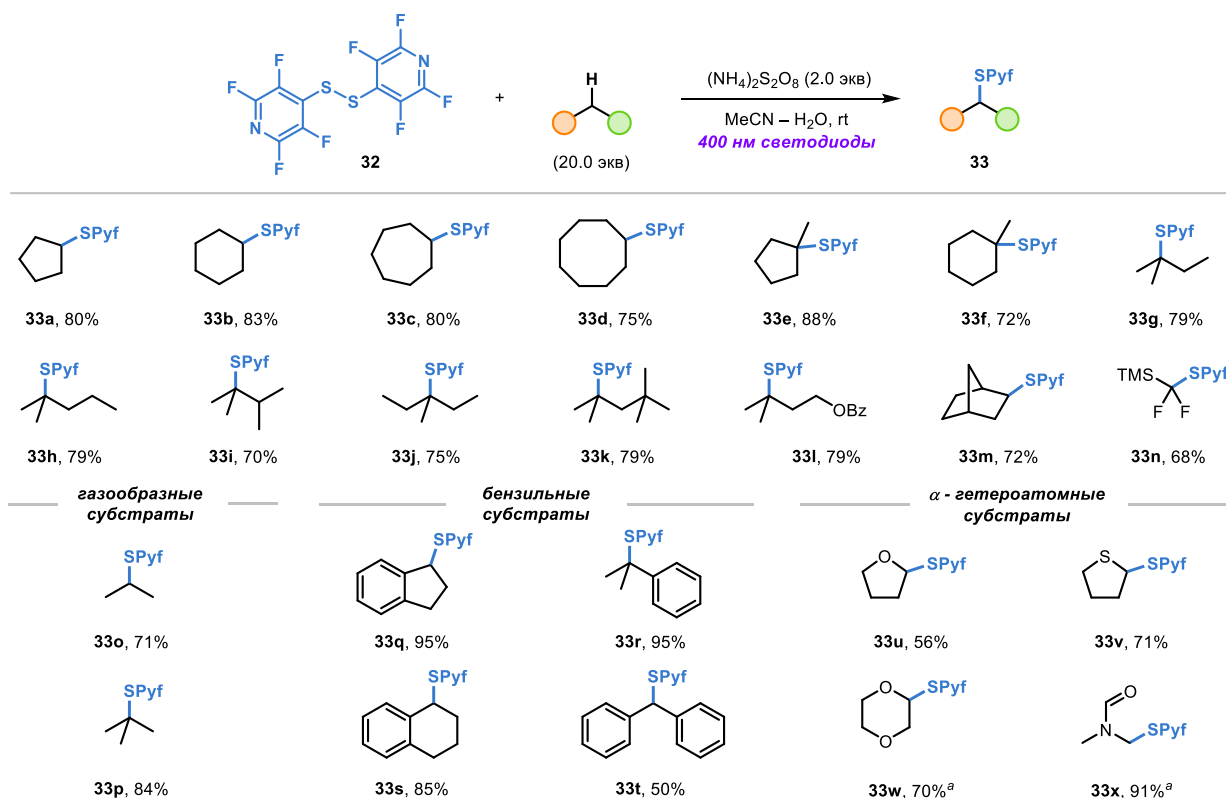
Схема 23.



Для решения описанной выше проблемы мы решили использовать дополнительный окислитель, который должен регенерировать дисульфид из образующегося в ходе реакции тиола. В качестве оптимальных условий было выбрано проведение реакции в присутствии персульфата аммония и избытка алкана в двухфазной системе ацетонитрил-вода при облучении светом с длиной волны 400 нм (Схема 24). В данных условиях был получен ряд сульфидов **33**. Неактивированные

алканы, в том числе газообразные пропан и изобутан, гладко вступают в данную реакцию. Продукты образуются с хорошими выходами и высокой региоселективностью – третичные C–H положения селективно активируются в присутствии вторичных. Бензильные и α -гетероатом-центрированные положения селективно активируются в присутствии других неактивированных положений. Продолжительность реакции варьируется для различных субстратов в диапазоне от 5 до 24 часов. Тем не менее, 1,4-диоксан и DMF в стандартных условиях приводят к образованию сложных смесей, поэтому более эффективный синтез соответствующих производных был осуществлен в присутствии каталитических количеств декавольфрамата тетрабутиламмония.

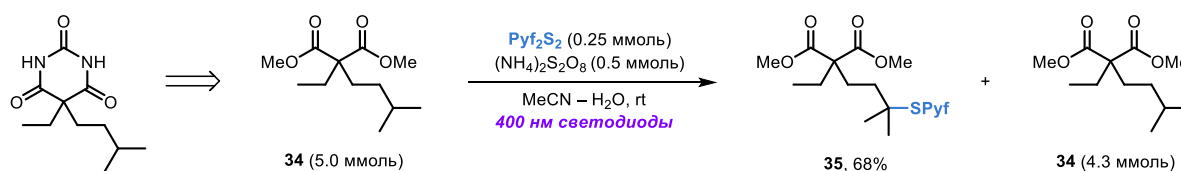
Схема 24.



^a Реакция проводилась в присутствии 1 мол.% $(\text{NBu}_4)_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$.

На примере соединения **34**, являющегося прекурсором барбитурата амобарбитала, была продемонстрирована возможность почти количественной регенерации из реакционной смеси исходного субстрата (Схема 25). Это может быть особо полезно в случае активации сложных молекул. Соответствующий сульфид **35** был получен с выходом 68%.

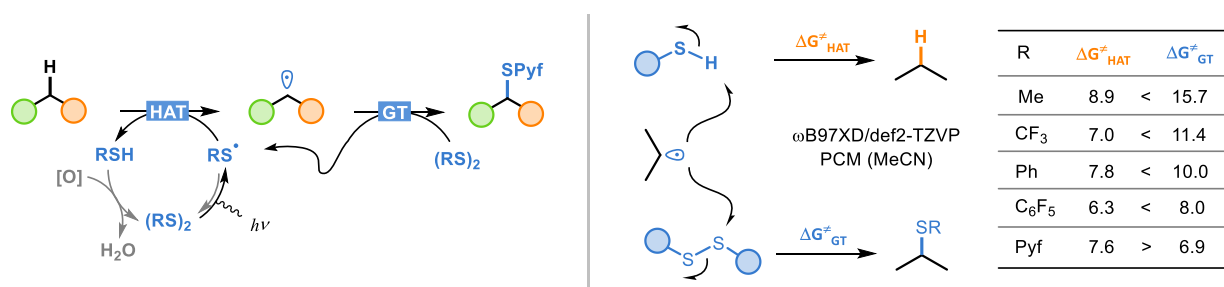
Схема 25.



Предполагаемый механизм данного превращения приведен на Схеме 26 (левая часть). При облучении видимым светом дисульфид претерпевает гомолитическую диссоциацию с образованием тиильного радикала, который в свою очередь генерирует алкильный радикал из алкана посредством стадии радикального переноса атома водорода. Данный алкильный радикал затем участвует в гомолитическом замещении при атоме серы, генерируя новый тиильный радикал. Процесс в теории может быть цепным, что однако маловероятно ввиду быстрой димеризации

тильных радикалов обратно в дисульфид. Образующийся же при HAT-активации тиол окисляется обратно в дисульфид, обеспечивая возможность конверсии обеих частей дисульфида в целевой продукт.

Схема 26.

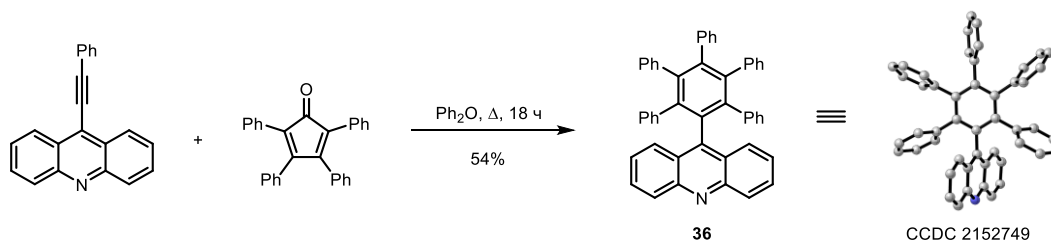


Тем не менее объяснение уникальной реакционной способности исследуемого дисульфида по сравнению с нефторированными дисульфидами было получено только с помощью квантово-химических расчетов (Схема 26, правая часть). В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие изопропильного радикала с тиолом и дисульфидом. Было показано, что варьирование заместителя слабо сказывается на барьере переноса атома водорода от тиола, в то время как барьер переноса тиольной группы может различаться более чем в два раза в зависимости от заместителя. Так, если для большинства заместителей перенос атома водорода имеет более низкий барьер, то в случае производного перфторпиридина ситуация меняется на обратную. В этом случае расчет предсказывает рекордно низкий барьер переноса тиольного фрагмента (6.9 ккал/моль), который мы связываем с вкладом полярных эффектов. В то же время барьер переноса атома водорода от соответствующего тиола составляет 7.6 ккал/моль. Другими словами, в случае производных перфторпиридина алкильный радикал реагирует с дисульфидом быстрее, чем с тиолом. По нашему мнению, данная разница и обуславливает наблюдаемую аномалию.

Следующим источником свободных радикалов, на котором мы решили испытать исследуемый дисульфид, стали алифатические карбоновые кислоты. Для их окисления мы решили использовать акридиновый фотокатализатор, работающий по принципу PCET-активации, уже обсуждавшейся ранее в отношении тиолов (Схема 5). Варьирование параметров реакции показало, что оптимальным вариантом является проведение реакции в присутствии пербората натрия в двухфазной системе дихлорметан-вода в присутствии акридина со стерической загруженностью девятого положения ядра. Оптимальный выход был получен с использованием 9-мезитилакридина, а также ранее неизвестного 9-(пентафенилфенил)акридина **36**, показавшего схожие результаты.

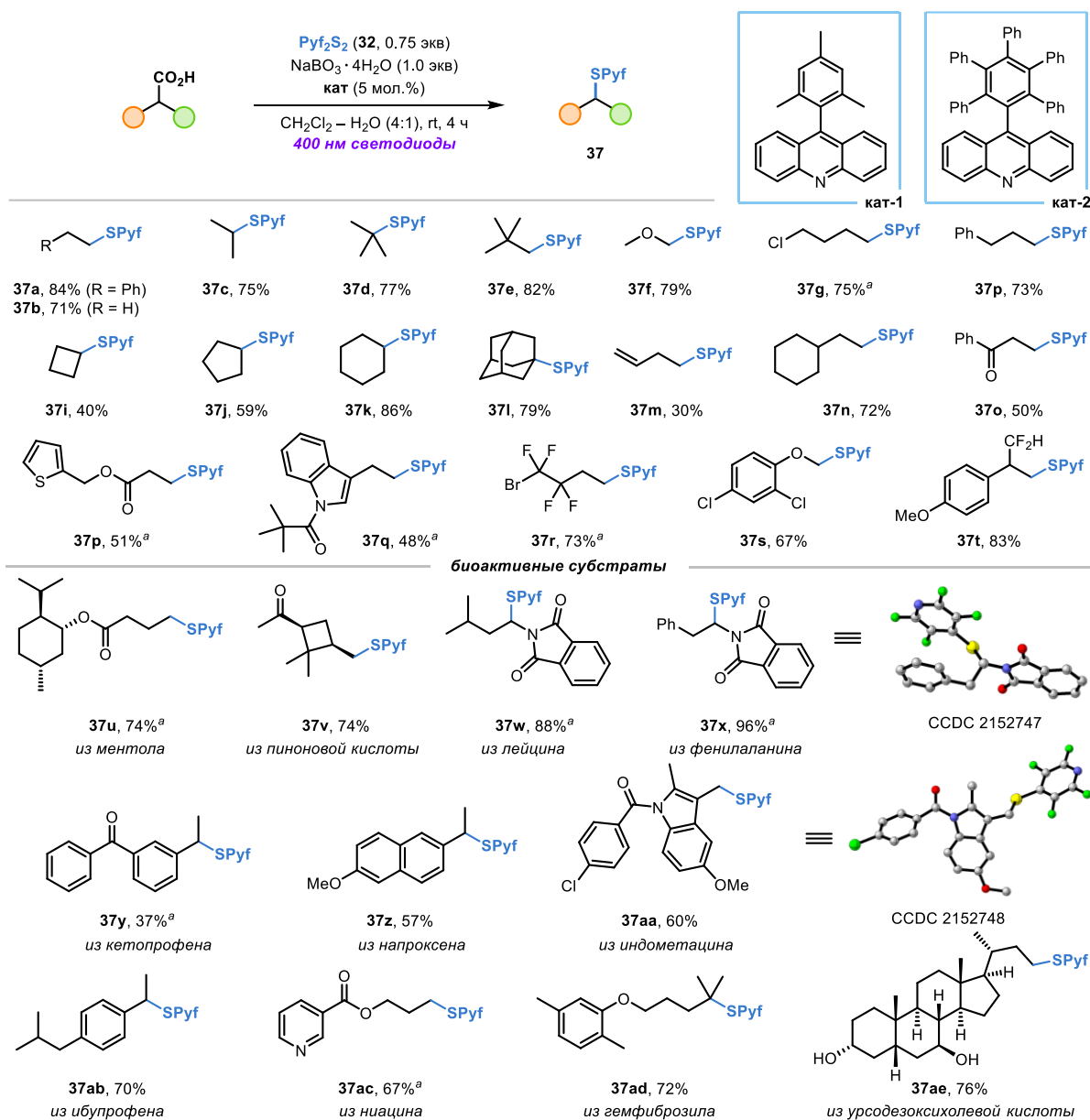
Синтез такого стерически загруженного акридина **36** был осуществлен по реакции Дильса-Альдера между акридин-замещенным алкином и тетрафенилциклопентадиеноном (Схема 27). Реакция протекает при кипячении в дифениловом эфире и после декарбонилирования приводит к целевому продукту со средним выходом. Структура полученного катализатора также была подтверждена данными рентгеноструктурного анализа.

Схема 27.



В оптимальных условиях было осуществлено тиолирование ряда карбоновых кислот (Схема 28). Реакция протекает с первичными, вторичными и третичными субстратами с хорошими выходами сульфидов **37**. Процесс толерантен к галоген-замещенным субстратам, карбонильной, сложноэфирной и гидроксильной группам.

Схема 28.



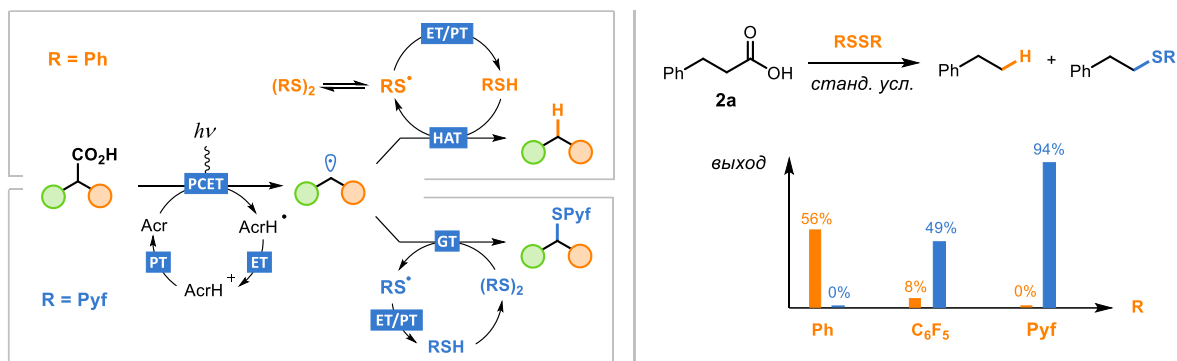
^a Акридин **36** был использован в качестве катализатора.

Хотя большая часть продуктов получена с использованием 9-метилакридина, в некоторых случаях катализатор **36** приводит к более высоким выходам. Процесс также подходит для модификации биологически активных карбоновых кислот и их производных. Так, были получены сульфиды из различных НПВП – кетопрофена, напроксена, индометацина и ибупрофена. Также функционализированы гемфиброзил и урсодезоксихолевая кислота.

Предполагаемый механизм данной реакции приведен на Схеме 29 (левая часть). В качестве первой стадии он включает в себя РСЕТ-опосредованную генерацию алкильного радикала. Данная стадия происходит в результате возбуждения комплекса акридин-кислота, образованного посредством водородной связи. Дальнейшая судьба алкильного радикала напрямую зависит от

заместителя у атома серы используемого дисульфида. В случае производного перфторпиридина предпочтительно происходит тиолирование данного радикала. Образующийся при этом тиольный радикал далее регенерирует акридиновый фотокатализатор из его восстановленной формы. В случае же нефторированного дисульфида происходит перенос к радикалу атома водорода от молекулы тиола. Хотя изначально тиол отсутствует в реакции, по всей видимости, он быстро генерируется в ходе реакции в количествах достаточных для перенаправления реакции в сторону гидродекарбоксилирования. Данные закономерности полностью согласуются с данными квантово-химических расчетов, обсуждавшихся ранее (Схема 26).

Схема 29.



Данные рассуждения о влиянии заместителя на исход реакции подкреплены экспериментальными данными (Схема 29, правая часть). Так, при замене перфторпиридиндисульфида на фенилдисульфид наблюдается образование продукта гидрофункционализации гидрокоричной кислоты (этилбензола) с выходом 56% при полном отсутствии соответствующего сульфида. В то же время перфторфенилдисульфид приводит к образованию сульфида с умеренным выходом и побочному образованию этилбензола, таким образом занимая промежуточное положение между рассмотренными случаями.

Таким образом, была впервые изучена реакционная способность перфторпиридиндисульфида как эффективного и селективного акцептора радикалов. Показано, что влияние перфторарильного фрагмента кардинально меняет его реакционную способность. Поэтому данные наблюдения вносят большой вклад в понимание реакционной способности тиолов и дисульфидов в радикальных процессах, а также в методологию синтеза производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина.

4. Атака радикалов по ароматическому кольцу производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина

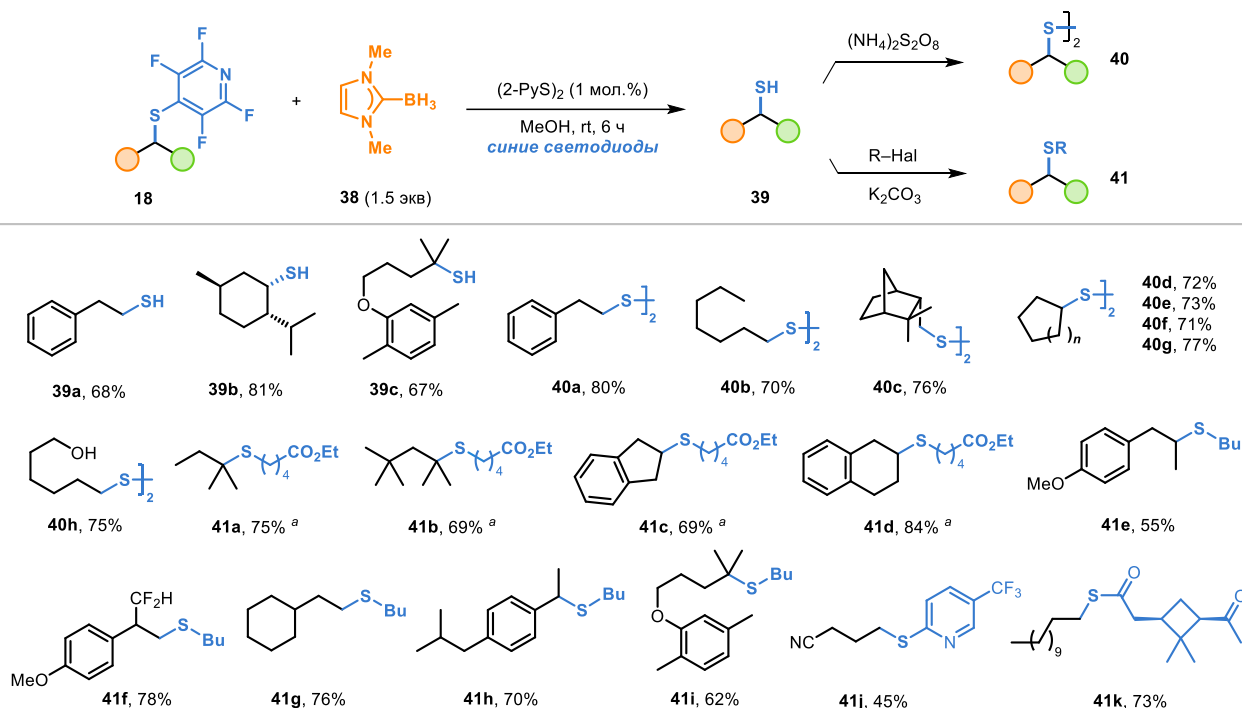
Последним пунктом нашего исследования стало изучение реакций, сопровождающихся стадией атаки радикала по перфторароматическому кольцу. В данном разделе мы обсудим специфические особенности производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, которые они проявляют в реакциях данного класса.

Благодаря своей электронодефицитности, перфторарены являются электрофильными акцепторами радикалов. Из-за этого они предрасположены к атаке нуклеофильных радикалов. К последним относятся алкильные радикалы без акцепторных заместителей, бор-, кремний- и оловоцентрированные радикалы. В качестве первого исследуемого нами процесса мы выбрали реакцию производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина **18** с бор-центрированными радикалами.

Наши исследования показали, что реакция с карбен-бораном **38** протекает с образованием свободных тиолов **39** при облучении синим светом и инициируется различными

фотокатализаторами (Схема 30). Однако лучшие результаты были достигнуты при облучении смеси сульфида и борана в метаноле в присутствии 1 мол.% 2-пиридилдисульфида. В оптимальных условиях был получен ряд тиолов **39**, однако из-за их склонности к окислению на воздухе, часть продуктов мы также вводили в реакции дериватизации без выделения. Так были получены дисульфиды **40** и сульфиды **41**.

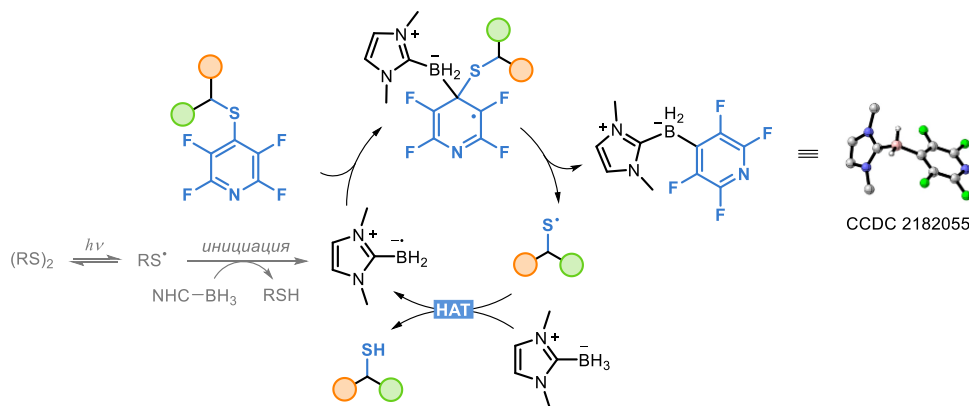
Схема 30.



^a Реакцию проводили в этаноле вместо метанола.

Имеющиеся данные говорят в пользу цепного характера реакции. Поэтому исходя из анализа литературы для данного процесса можно предложить следующий механизм (Схема 31). Инициация происходит путем гомолитической диссоциации 2-пиридилдисульфида при облучении синим светом. Далее тиольный радикал реализует перенос атома водорода от молекулы карбен-борана с образованием борильного радикала. Он в свою очередь участвует в *inco*-замещении тиольного фрагмента в ароматическом кольце. Образовавшийся тиольный радикал далее повторяет НАТ-стадию, обеспечивая одновременно образование тиола и развитие радикальной цепи.

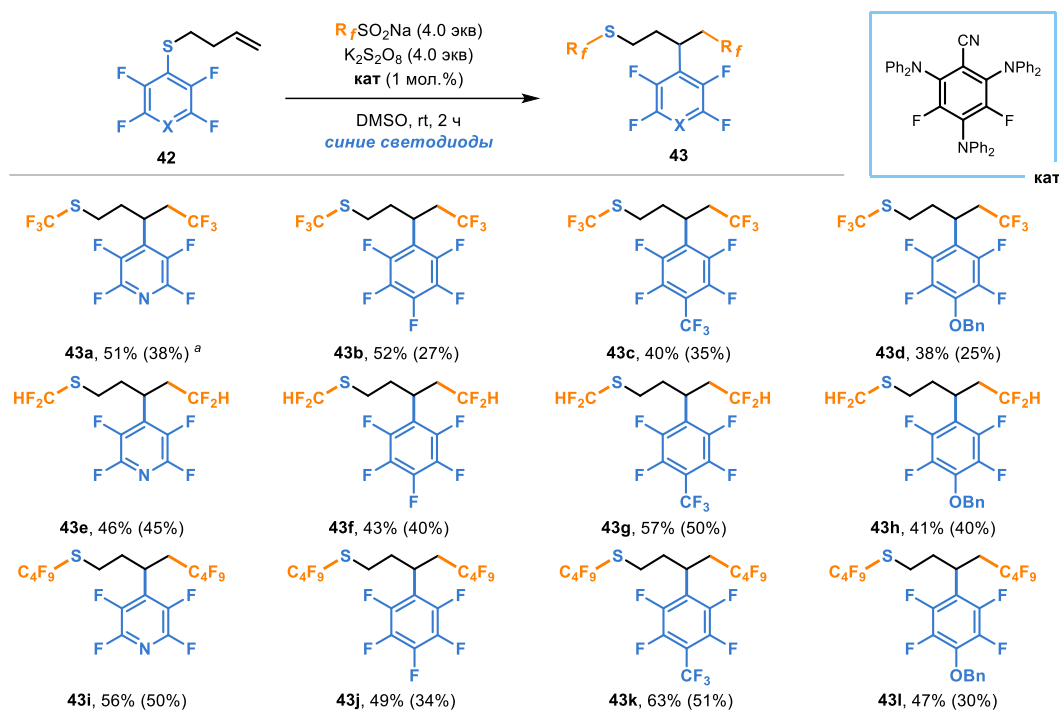
Схема 31.



Атака алкильного радикала по ароматическому кольцу исследуемых сульфидов была реализована нами во внутримолекулярном варианте на примере каскадной функционализации

алкенов **42** (Схема 32). Реакция протекает при облучении данных алкенов в присутствии фторалкилсульфината натрия, персульфата калия и органического фотокатализатора при облучении синим светом. В результате со средними выходами образуются продукты **43**.

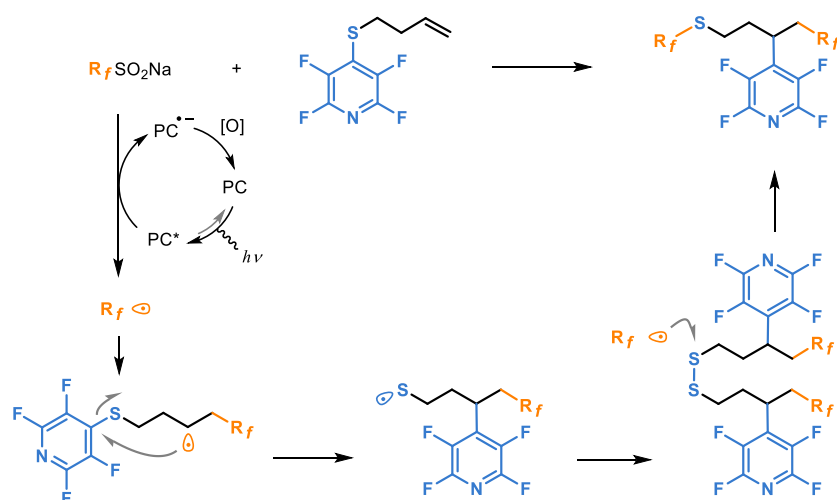
Схема 32.



^a Выход определен с помощью ^{19}F ЯМР. В скобках приведен выход выделенного продукта.

С точки зрения механизма реакция представляет собой каскадный процесс (Схема 33). После присоединения фторалкильного радикала к кратной связи алкена образовавшийся алкильный радикал претерпевает внутримолекулярную миграцию перфторарильного фрагмента. Образующийся при этом тиильный радикал димеризуется в дисульфид, затем реагирующий со вторым фторалкильным радикалом с образованием продукта.

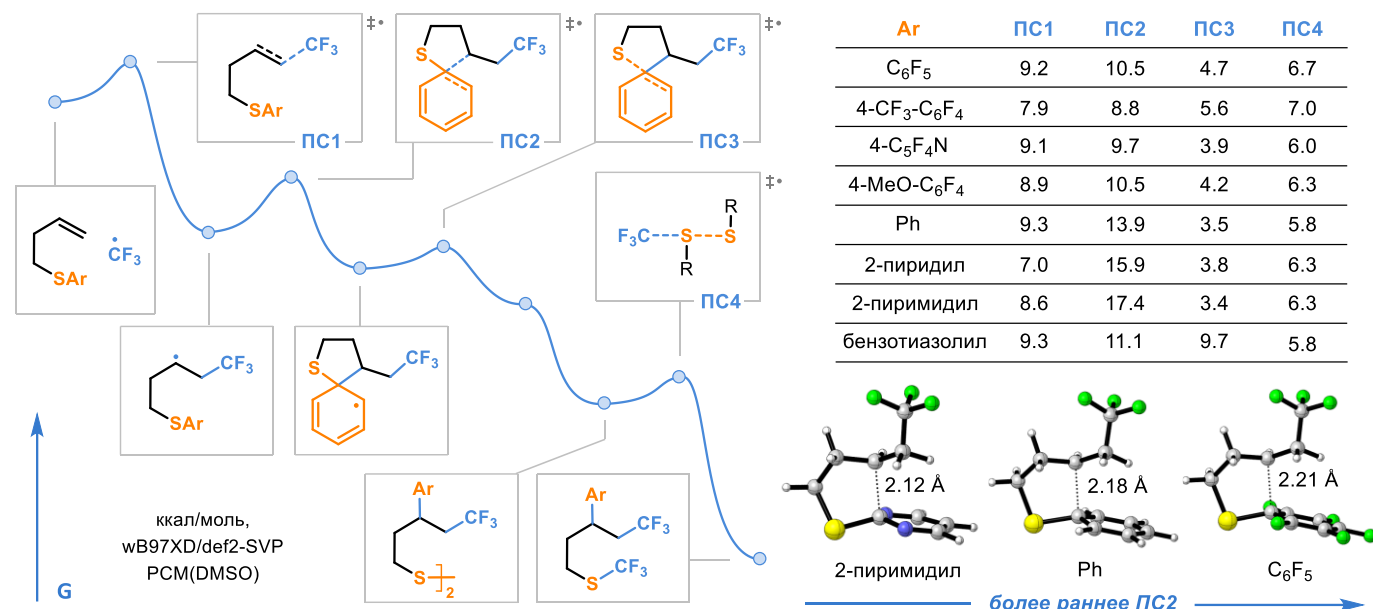
Схема 33.



Для прояснения закономерностей данного механизма были проведены DFT-расчеты путей реакции для четырех фторированных алкенов и четырех их нефторированных аналогов (Схема 34). Полученные данные показали, что во всех восьми случаях наибольший барьер характерен для стадии атаки алкильного радикала по ароматическому кольцу (PC2). В случае перфторарильных

фрагментов барьер не превышает 11 ккал/моль. В случае нефторированных фенил-, пиридил- и пиримидил-замещенных алкенов барьер повышается до 14-17 ккал/моль. И только в случае бензотиазолил-замещенного алкена величина барьера оказалась сопоставима с перфторарильными аналогами и составила 11 ккал/моль.

Схема 34.



Это согласуется с различиями в длинах образующейся С–С связи в переходном состоянии PC2, свидетельствующих о реализации более раннего переходного состояния в случае перфторарильных производных. Эти закономерности были также подтверждены на практике. Так, бензотиазолил-замещенный алкен приводит к соответствующему продукту с выходом лишь 13%, в случае же фенил-, пиридил- и пиримидил-замещенных алкенов целевой продукт не наблюдается вовсе.

Таким образом мы показали, что сульфидный фрагмент в перфтораренах гораздо легче претерпевает радикальное замещение, чем атом фтора. Также впервые проведен сравнительный анализ фторированных и нефторированных арильных заместителей на предмет склонности к радикальной миграции. На основании квантово-химических расчетов дано теоретическое обоснование выявленным закономерностям.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что соединения, содержащие фрагмент 4-(меркапто)тетрафторпиридина, являются удобными предшественниками для генерирования алкильных и фторалкильных радикалов за счет разрыва связи С–S. Получаемые таким образом радикалы были вовлечены в реакции с различными радикальными ловушками – донорными и акцепторными алкенами, нитронами, гетероароматическими соединениями.
2. Разработан метод дифункционализации неактивированных алкенов с участием производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Реакция проводится в фотокаталитических условиях и включает перенос двух фрагментов из исходного сульфида по двойной связи алкена. Таким образом была исследована реакционная способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях образования связи С–S.

3. Продемонстрирована уникальная активность тетрафторпиридилдисульфида в реакциях перехвата алкильных радикалов в присутствии тиолов. Данная реакционная способность была использована для разработки реакций синтеза производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина из неактивированных алканов и карбоновых кислот, протекающих при облучении видимым светом.
4. Разработаны условия селективного деарилрования алкильных производных 4-(меркапто)-тетрафторпиридина с образованием свободных тиолов. Реакция протекает по цепному механизму и инициируется дисульфидами при облучении видимым светом. Данный подход был использован для двухстадийного синтеза тиолов и их производных из алкенов, алканов и карбоновых кислот.
5. На примере реакции фторалкилирования алкена, содержащего фрагмент 4-(меркапто)тетрафторпиридина, была продемонстрирована особая склонность перфторарильных фрагментов к радикальной миграции. Этот и другие эффекты атомов фтора, обуславливающих необычную реакционную способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, были также подкреплены данными квантово-химических расчетов.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. **Zubkov, M. O.** A novel photoredox-active group for the generation of fluorinated radicals from difluorostyrenes / **M. O. Zubkov**, M. D. Kosobokov, V. V. Levin, V. A. Kokorekin, A. A. Korlyukov, J. Hu, A. D. Dilman // *Chem. Sci.* – **2020** – Т. 11. – С. 737-741.
2. Kosobokov, M. D. Fluoroalkyl sulfides as photoredox-active coupling reagents for alkene difunctionalization / M. D. Kosobokov, **M. O. Zubkov**, V. V. Levin, V. A. Kokorekin, A. D. Dilman // *Chem. Commun.* – **2020** – Т. 56. – С. 9453–9456.
3. Panferova, L. I. Using the thiyl radical for aliphatic hydrogen-atom transfer: thiolation of unactivated C-H Bonds / L. I. Panferova, **M. O. Zubkov**, V. A. Kokorekin, V. V. Levin, A. D. Dilman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2021** – Т. 60. – С. 2849–2854.
4. **Зубков, М. О.** Радикальная функционализация гем-дифторалкенов / **М. О. Зубков**, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман // *Ж. Орг. Хим.* – **2021** – Т. 57 – С. 907–928.
5. **Zubkov, M. O.** Photocatalyzed decarboxylative thiolation of carboxylic acids enabled by fluorinated disulfide / **M. O. Zubkov**, M. D. Kosobokov, V. V. Levin, A. D. Dilman // *Org. Lett.* – **2022** – Т. 24. – С. 2354–2358.
6. Panferova, L. I. Light-promoted dearylation of perfluorinated aryl sulfides with N-heterocyclic carbene–borane / L. I. Panferova, **M. O. Zubkov**, M. D. Kosobokov, A. D. Dilman // *Org. Lett.* – **2022** – Т. 24. – С. 8559–8563.
7. Savchenko, A. G. Sulfones bearing perfluorinated pyridine group: synthesis and photocatalytic reaction with α -(trifluoromethyl)styrenes / A. G. Savchenko, **M. O. Zubkov**, V. A. Kokorekin, J. Hu, A. D. Dilman // *ChemCatChem* – **2023** – Т. 15. – С. e202300505.
8. **Zubkov, M. O.** Radical reactions enabled by polyfluoroaryl fragments: photocatalysis and beyond / **M. O. Zubkov**, A. D. Dilman // *Chem. Soc. Rev.* – **2024** – Т. 53. – С. 4741–4785.
9. **Зубков, М. О.** Синтез и реакционная способность производных 4-меркаптоперфторпиридина в условиях фотокатализа / **М. О. Зубков**, М. Д. Кособоков, Л. И. Панферова, В. В. Левин, А. Д. Дильман // *Материалы Всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты»*, Москва – **2021** – С. 45.

10. **Зубков, М. О.** Деарилирование (перфторарил)алкилсульфидов при действии (*NHC*)-борана в видимом свете / **М. О. Зубков**, М. Д. Кособоков, Л. И. Панферова, А. Д. Дильман // Материалы Всероссийской конференции «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва – 2022 – С. 87.
11. **Зубков, М. О.** Генерация свободных радикалов при восстановлении акцепторных сульфидов в условиях фотокатализа / **М. О. Зубков**, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман // Материалы XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием), Нижний Новгород – 2022 – С. 56.
12. **Зубков, М. О.** Перфторарилирование как стратегия для генерации алкильных радикалов / **М. О. Зубков**, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман // Материалы Всероссийской конференции «Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва – 2023 – С. 43.
13. **Зубков, М. О.** Фотокаталитическое превращение карбоновых кислот в тиолы / **М. О. Зубков**, Д. Л. Липилин, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман // Материалы Всероссийской научной школы-конференции «Марковниковские чтения: Органическая химия от Марковникова до наших дней», Красновидово – 2023 – С. 41.
14. **Зубков, М. О.** Генерация алкильных радикалов при помощи перфтораренов / **М. О. Зубков**, А. Д. Дильман // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии», Москва – 2024 – С. 180.