

ИНЭОС

Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

**Институт элементоорганических соединений
им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)**

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Тел.: (499) 135-61-66; Факс: (499) 135-50-85;
e-mail: larina@ineos.ac.ru; <http://www.ineos.ac.ru>

ОКПО 02698683, ОГРН 1027739900264, ИНН/КПП 7736026603/773601001

13.10.2023 № 1241-2115/175

на № _____ от _____

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

Ответ на запрос о согласии ведущей
организации

Уважаемый Михаил Петрович!

В ответ на Ваш запрос о возможности нашей организации выступить в качестве ведущей организации по защите диссертации *Шлапакова Никиты Сергеевича* на тему «Фоторедокс-каталитические системы для стерео-, регио- и хемоселективного образования связи $C(sp^2)-S$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – органическая химия (химические науки), сообщаем Вам, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН дает свое согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв на данную диссертацию в сроки, установленные п. 24 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842.

Отзыв будет готовить заведующий лабораторией экологической химии, д.х.н. Сергей Николаевич Осипов (osipov@ineos.ac.ru). Сведения об организации и список публикаций близких к теме диссертации прилагается.

И.о. директора ИНЭОС РАН _____

чл.-корр. РАН, Трифонов А.А.



Сведения о ведущей организации

по диссертации Шлапакова Никиты Сергеевича на тему «Фоторедокс-каталитические системы для стерео-, регио- и хемоселективного образования связи C(sp²)-S», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – органическая химия (химические науки)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).
Сокращенное наименование	ИНЭОС РАН
Почтовый адрес	119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр.1
Адрес сайта	http://ineos.ac.ru
ОКПО	02698683
ОГРН	1027739900264
ИНН/ КПП	7736026603/773601001
E-mail	trif@iomc.ras.ru
Телефон	+7(499)135-92-02
Список основных публикаций за последние 5 лет работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв по теме диссертации	
<ol style="list-style-type: none"> Vorobyeva D.V., Bubnova A.S., Godovikov I.A., Danshina A.A., Osipov S.N. Rh(III)-Catalyzed [4+2]-Annulation of Indoles: Access to Functionalized Pyrimidoindolones Containing α-Amino Acid Framework // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2022. - P. e022200485. DOI: 10.1002/ajoc.202200485. Gribanov P.S., Vorobyeva D.V., Tokarev S.D., Loginov D.A., Danshina A.A., Masoud S.M., Osipov S.N. Rhodium(III)-catalyzed Construction of D-A Type Polyheteroaromatics with Fluorinated Benzothiadiazole as a Modifiable Acceptor Block // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2022. - P. e202200603. DOI: 10.1002/ajoc.20220060 . Philippova A.N., Vorobyeva D.V., Gribanov P.S., Dolgushin F.M., Osipov S.N. Diastereoselective Synthesis of Highly Functionalized Proline Derivatives / Molecules. 2022. - Vol. 27, No 20. — P. 6595. DOI: 10.3390/molecules27206898. Gribanov P.S., Vorobyeva D.V., Tokarev S.D., Petropavlovskikh D.A., Loginov D.A., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Osipov S.N. Rhodium-Catalyzed C-H Activation/Annulation of Aryl Hydroxamates with Benzothiadiazol-Containing Acetylenes. Access to Isoquinoline-Bridgecl Donor-Acceptor Luminophores / European Journal of Organic Chemistry. - 2022. - Vol. 2022. № 13. P. e202101572. DOI:10.1002/ejoc.202101572. Gribanov P.S., Atoian E.M., Philippova A.N., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Osipov S.N. One-pot synthesis of 5-amino-1,2,3-triazole derivatives via dipolar azide-nitrile cycloaddition and Dimroth rearrangement under solvent-free conditions // European Journal of Organic Chemistry. - 2021. - Vol. 2021. No 9. — P. 1378. DOI: 10 1002/ejoc.202001620 	

6. Petropavlovskikh D.A., Vorobyeva D.V., Godovikov I.A., Nefedov S.E., Filippov O.A., Osipov S.N. Lossen Rearrangement by Rh(III)-Catalyzed C-H Activation/Annulation of Aryl Hydroxamates with Alkynes: Access to Quinolone-containing Amino Acid Derivatives / Organic and Biomolecular Chemistry. - 2021. - Vol. 19. No 43. — P. 9421. DOI: 10.1039/d1ob017lj.
7. Vorobyeva D.V., Petropavlovskikh D.A., Godovikov I.A., Nefedov S.E., Osipov S.N. Rh(III)-Catalyzed C-H activation/annulation of aryl hydroxamates with CF₃-containing α -propargyl α -amino acid derivatives // European Journal of Organic Chemistry. - 2021. - Vol. 2021. No 12. – P. 1883. DOI: 10.1002/ejoc.202100040.
8. Griбанov P.S., Lypenko D.A., Dmitriev A. V., Pozin S. I., Topchiy M. A., Asachenko A.F., Loginov D.A., Osipov S.L. Synthesis and optical properties of novel unsymmetrically substituted benzothiadiazole-based luminophores // Mendeleev Communications. - 2021. - Vol. 1, No 1, P. 33. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.009.

Сведения верны

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
«13» октября 2023 г.

larina@ineos.ac.ru
+7(499)135-61-65



к.х.н. Гулакова Е.Н.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова»
РАН, чл.-корр. РАН
А.А. Трифонов
«6» октября 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова на диссертацию **Шлапакова Никиты Сергеевича: «Фоторедокс-каталитические системы для стерео-, регио- и хемоселективного образования связи C(sp²)-S»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: *1.4.3 – органическая химия (химические науки)*

Серосодержащие органические соединения занимают особую роль как в прикладных, так и в фундаментальных областях современной органической химии. Основные методы синтеза соединений со связью C(sp²)-S – реакции кросс-сочетания тиолов и органических галогенидов или присоединения тиолов к алкинам. С одной стороны, подавляющее большинство современных методов осуществления этих реакций связано с использованием дорогостоящих комплексов платиновых металлов или комплексов меди и никеля со специфическими лигандами. С другой стороны, “metal-free” методы, основанные на осуществлении радикальных процессов, характеризуются низкой селективностью и ограниченным субстратным охватом.

В связи с появлением молодых направлений органической химии, таких как фоторедокс-катализ (ФРК), появляются новые инструменты для решения задачи создания связи C(sp²)-S и открываются возможности изучить поведение серосодержащих соединений в необычных условиях фотохимических превращений. Диссертационная работа Н. С. Шлапакова посвящена изучению новых методов синтеза серосодержащих соединений на основе фоторедокс-катализа. Были поставлены задачи разработки регио- и стереоселективного ФРК метода присоединения тиолов к алкинам по правилу

Марковникова, изучения возможности сопряжения процесса образования связи $C(sp^2)$ -S с последующим образованием связи C-C в условиях ФРК присоединения тиолов к алкинам, создания эффективной металлофоторедокс-каталитической (МФРК) системы для проведения реакции кросс-сочетания арилбромидов и тиолов без использования лигандов и оснований, а также изучения механизмов обозначенных выше реакций.

Диссертационная работа Н. С. Шлапакова написана по традиционному плану. Она состоит из введения, трёх глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 207 страницах, содержит 23 рисунка, 56 схем, 14 таблиц. Библиографический список цитируемой литературы включает 177 наименований.

В первой главе (литературный обзор) рассматриваются 3 темы, связанные с образованием связи $C(sp^2)$ -S: методы синтеза винилсульфидов по реакции гидротииолирования алкинов, сопряжение реакций тиолов и алкинов с образованием связи C-C, а также, реакции кросс-сочетания тиолов и арилгалогенидов. Литературный обзор даёт достаточно ясное представление об исследуемой научной области.

Во второй главе диссертации приводятся и обсуждаются полученные автором экспериментальные данные: ФРК синтез α -замещённых винилсульфидов, ФРК реакция межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания, МФРК система для реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и тиолов, а также механизмы обозначенных реакций.

В третьей главе описаны ФРК методики синтеза серосодержащих соединений. Перечислены применённые в работе физические и аналитические методы, описаны подробности соответствующих методик. В целом, экспериментальная часть даёт необходимую информацию об используемых в работе экспериментальных методах и подходах.

Новизна полученных результатов заключается в том, что в работе впервые была предложена эффективная ФРК система для регио- и стереоселективного получения α -винилсульфидов в результате реакции гидротииолирования алкинов; разработана реакция межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания с использованием фоторедокс-катализа; разработана дуальная МФРК система для проведения реакции кросс-сочетания между арилбромидами и тиолами на основе солей двухвалентного никеля без использования оснований и лигандов; с использованием комплекса физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов установлены закономерности и ключевые интермедиаты, объясняющие механизмы реакций и образование побочных продуктов, раскрыты альтернативные пути синтетического использования изучаемых ФРК систем

Практическую ценность может представлять целый ряд полученных в ходе работы результатов. Эффективная МФРК методика синтеза α -винилсульфидов в рамках фоторедокс-катализа, позволяет получать данные важные синтетические блоки без примесей металлов и использовать их в последующих фотохимических превращениях. Подробно изученный механизм этого фотохимического превращения позволил теоретически и экспериментально описать поведение π^* -анион-радикалов, получающихся в ходе атаки винильных радикалов тиолят-анионами, что представляет фундаментальную значимость для дизайна новых ион-радикальных фотохимических реакций с участием алкинов. Разработка тримолекулярной ФРК реакции тиол-ин-ен сочетания, характеризующейся возможностью регио- и стерео-контроля структуры углеродного скелета финального продукта, создала предпосылки для направленного синтеза полифункционализированных диенов и в совокупности с подробным анализом механизма является существенным прорывом в теоретическом обобщении многомолекулярных атом-экономичных фотохимических превращений алкинов и алкенов. МФРК система для реакции кросс-сочетания тиолов и арилгалогенидов показала свою широкую практическую применимость в том числе и для функционализации сложных природных и лекарственных соединений, что делает её привлекательной для использования в лабораторной практике. С другой стороны, в работе было продемонстрировано, что наличие лиганда и сильного основания в каталитической системе не является необходимым и достаточным условием для проявления активности в реакциях кросс-сочетания.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации Н. С. Шлапакова, обеспечена большим объёмом непротиворечивого экспериментального материала, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, апробацией результатов работы на всероссийских и международных научных мероприятиях. Выводы достаточно полно отражают основное содержание работы. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

По диссертационной работе и автореферату имеется ряд вопросов и замечаний.

1. На Рис. 1 приведены фотографии фотореакторов. В работе утверждается, что фотокаталитические реакции проводились при температуре 40 °С. Однако, на первый взгляд, конструкция фотореакторов не подразумевает возможность

настраивать температуру в реакционной виале. Каким образом осуществлялся контроль температуры?

2. На схеме 39 представлен субстратный охват реакции ФРК гидротииолирования алкинов с образованием α -винилсульфидов. В работе обсуждаются и теоретически обосновываются трудности осуществления данной реакции в случае алифатических и интернальных алкинов. Однако объяснение отсутствия алифатических тиолов среди рабочих субстратов не приводится. Данный вопрос следует вынести на обсуждение.
3. На схеме 45 представлен субстратный охват реакции ФРК реакции тиол-ин-ен сочетания. Чем обусловлен выбор только ароматических заместителей во всех варьируемых позициях? Не хватает объяснения с точки зрения механизма реакции, с чем связано данное ограничение методологии.
4. На схеме 48 представлена суть эксперимента по масс-спектрометрическому детектированию основных радикальных интермедиатов ФРК реакции тиол-ин-ен сочетания. В данном эксперименте используется радикальная ловушка. В классическом варианте данный эксперимент подразумевает осуществление реакции в стандартных условиях с добавлением радикальной ловушки с последующим выделением, либо фиксированием образующихся радикальных аддуктов при помощи ГХ-МС. Зачем потребовалось разрабатывать такой сложный масс-спектрометрический эксперимент с использованием дорогого оборудования (ИЦР МС сверхвысокого разрешения) для выполнения поставленной задачи?
5. На схемах 52 и 54 представлен впечатляющий субстратный охват арилгалогенидов, способных вступать в реакцию кросс-сочетания с тиолами в условиях дуальной МФРК реакции. Вызывает вопросы отсутствие винилгалогенидов среди возможных субстратов реакции. С чем это связано?

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на надёжных экспериментальных данных и данных, имеющихся в литературе. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Основное содержание диссертации изложено в 4 статьях в международных научных изданиях и в 4 тезисах конференций. Диссертация Н. С. Шлапакова «Фоторедокс-каталитические системы для стерео-, регио- и хемоселективного образования связи $C(sp^2)$ -S» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи изучения новых методов синтеза серосодержащих соединений на основе

фоторедокс-катализа, имеющей значение для развития соответствующей области знаний. Работа полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённом постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 в редакции от 11.09.2021 а её автор Шлапаков Никита Сергеевич заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Отзыв заслушан и утвержден на коллоквиуме лабораторий Экологической химии Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (протокол заседания № 4 от «4» октября 2023 г.).

Заведующий лабораторией Экологической химии
ИНЭОС РАН, главный научный сотрудник,
доктор химических наук
(специальность 02.00.03)



Осипов Сергей Николаевич
6 октября 2023 г.

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Телефон: +7-499-135-6166
Электронная почта: larina@ineos.ac.ru
Сайт: <https://ineos.ac.ru>

Согласны на включение персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н. С.Н. Осипова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
к.х.н.



Гулакова Е.Н.