

В диссертационный совет 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук Академику РАН М.П. Егорову

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Чусов Денис Александрович, доктор химических наук, заведующий Лабораторией эффективного катализа №103 ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации **Лопатьевой Елены Романовны «N- и O-центрированные радикалы в реакциях СН-окисления, окислительного сочетания и присоединения к С=С связям»** на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertatsionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Доктор химических наук, заведующий
Лабораторией эффективного катализа №103
ФГБУН Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.А. Чусов

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН
Чусова Д.А. заверяю,
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.



«__» _____ 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе **Лопатъевой Елены Романовны**
«N- и O-центрированные радикалы в реакциях СН-окисления, окислительного
сочетания и присоединения к С=С связям»,
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 1.4.3. – Органическая химия в Диссертационный совет 24.1.092.01 при
 Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
 Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Фамилия, имя, отчество	Чусов Денис Александрович
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук 02.00.03 – Органическая химия
Ученое звание	-
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Занимаемая должность	заведующий Лабораторией эффективного катализа №103
Почтовый индекс, адрес организации	119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28.
Телефон	+7 (499)135-9291
Адрес электронной почты	chusov@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Losev M. A., Afanasyev O. I., Chusov D. Direct synthesis of amides from nitroarenes and carboxylic acids via CO-mediated reduction //Journal of Catalysis. – 2025. – Т. 445. – С. 116042. 2. Ankudinov N. M., Chusov, D. A., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. Synthesis of Rhodium Complexes with Chiral Diene Ligands via Diastereoselective Coordination and Their Application in the Asymmetric Insertion of Diazo Compounds into E– H Bonds //Angewandte Chemie.

	– 2021. – Т. 133. – №. 34. – С. 18860-18868. 3. Podyacheva E., Afanasyev, O. I., Vasilyev, D. V., Chusov, D. Borrowing hydrogen amination reactions: a complex analysis of trends and correlations of the various reaction parameters //ACS Catalysis. – 2022. – Т. 12. – №. 12. – С. 7142-7198. 4. Kliuev F., Kuznetsov, A., Afanasyev, O. I., Runikhina, S. A., Kuchuk, E., Podyacheva, E., Chusov, D. Sodium hypophosphite as a bulk and environmentally friendly reducing agent in the reductive amination //Organic Letters. – 2022. – Т. 24. – №. 42. – С. 7717-7721. 5. Boym M. A., Pototskiy, R. A., Podyacheva, E. S., Chusov, D. A., Nelyubina, Y. V., Perekalin, D. S. Planar-chiral arene ruthenium complexes: synthesis, separation of enantiomers, and application for catalytic C–H activation //Chemical Communications. – 2024. – Т. 60. – №. 33. – С. 4491-4494. 6. Ankudinov N. M, Komarova, A. A., Podyacheva, E. S., Chusov, D. A., Danshina, A. A., Perekalin, D. S. Synthesis of chiral boranes via asymmetric insertion of carbenes into B–H bonds catalyzed by the rhodium (i) diene complex //Chemical Communications. – 2024. – Т. 60. – №. 65. – С. 8601-8604.
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой	Не являюсь

степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь


 / Д.А. Чусов

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН
 Чусова Д.А. заверяю,
 Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
 Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.



« ____ » _____ 2025 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Лопатьевой Елены Романовны “*N*- и *O*-центрированные радикалы в реакциях *CN*-окисления, окислительного сочетания и присоединения к $C=C$ связям”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Диссертационное исследование Лопатьевой Е.Р. посвящено важной, интересной и актуальной области современной химии – *C-H* активации и дифункционализации алкенов. Такие процессы позволили получить самые разнообразные классы продуктов: спирты, пероксиды, кетоны, азиды, оксимы, эфиры и различные гетероциклические соединения. Фундаментальное значение работы связано с пониманием процессов активации *N*-гидроксифталимида и поведения фталимид-*N*-оксильного (PINO) радикала. Проведено изучение оптимальных условий для получения последнего. Практическое значение работы состоит в создании методов получения веществ с ценными прикладными свойствами на основе таких классов соединений.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, а также списка литературы, насчитывающего 341 наименование.

В литературном обзоре рассмотрены варианты генерирования *N*-оксильных радикалов и их реакции. Автором проведен критический анализ имеющейся информации и сделаны важные заключения.

Обсуждение результатов логически разбито на три раздела: исследование накопления и превращений фталимид-*N*-оксильного радикала в системе *N*-гидроксифталимид/окислитель; фотокаталитическая система на основе TiO_2 и предшественников *O*-центрированных радикалов в процессах окислительной *CN*-функционализации и окислительного сочетания; региоселективная дифункционализация $C=C$ связей алкенов путем присоединения азидных и *N*-оксильных радикалов.

Впечатляет полнота исследований автора. При изучении субстратной специфичности автор указывает на ограничения методов и выделяет продукты даже с низкими выходами. Стоит отметить, что в отличие от предыдущих работ по изучению стабильности PINO, автор проводит исследования не в удобных для измерения кинетики концентрациях, а в тех, что используются для синтетических превращений. Это позволило получить наиболее релевантные для органического синтеза данные о стабильности PINO, то есть практическое руководство для выбора окислительных систем для реакций окислительного сочетания с *N*-

гидроксифталимидом. Стоит также отдельно отметить красивую идею по синергетическому сочетанию гетерогенного фотокатализатора с гомогенным. В результате чего каждый каталитический цикл на поверхности гетерогенного катализатора приводит к инициированию свободнорадикальной цепи, которая приводит к целевому продукту без необходимости дополнительного потребления света.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных автором соединений надежно подтверждено данными ИК спектроскопии, ЯМР ^1H , ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения. Для подтверждения региоселективности присоединения азидных и *N*-оксильных радикалов был проведено рентгеноструктурное исследование, ^1H – ^{15}N HMBC, ^1H – ^{13}C HMBC. Кроме того, был дополнительно проведен встречный синтез и сравнение всех физико-химических данных. Обращает на себя внимание тщательность анализа автором целевых продуктов. Так для всех соединений, включая перекиси, измерены температуры плавления. Для многих продуктов указан фактор удерживания для упрощения анализа реакционной смеси и упрощения выделения методом колоночной хроматографии.

Материал диссертационного исследования адекватно отражен в автореферате, а также в десяти научных статьях, опубликованных в высокорейтинговых международных журналах, включая *JOC* и *ChemCatChem*. Результаты работы были также представлены на российских и международных конференциях. Разработанные Лопатьевой Е. Р. синтетические методы могут быть с успехом использованы на Химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова, в ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Для фоторедокс процессов важным фактором является концентрация. Стоило бы изучить влияние концентрации для таких процессов, например, для реакции, представленной в таблице 4.
2. В таблице 7 автор показывает, что увеличение времени реакции положительно влияет на конверсию и селективность. Однако для других реакций, например, таблица 4, таких исследований не проводит.
3. Поскольку автор показал, что влияние концентрации PINO может быть критичным, следовало бы проверить добавление NHPI частями через соответствующие временные промежутки.
4. Поскольку автор утверждает, что гетерогенные фотокатализаторы могут быть повторно использованы, стоило бы проверить поведение старой порции диоксида титана с новой порцией NHPI.

5. Автор указывает только выходы выделенных продуктов. Лучше указывать и выделенные выходы и выходы до выделения, например, измеренные с помощью ЯМР или ГХ. В таком случае можно легко определить случаи, где возникают проблемы с выделением, а где проблемы возникают в ходе самой реакции.
6. На странице 63 автор приводит изучение влияния окислителя и растворителя. Из таблицы можно сделать вывод о том, что использование *трет*-бутилгидропероксида в декане вместо воды может повысить выход целевого продукта. Однако такой эксперимент в таблице не указан.
7. Не для всех продуктов, выделенных колоночной хроматографией указаны факторы удерживания.
8. Стоит выверять, чтобы КССВ для взаимодействующих ядер в ЯМР спектрах совпадали.
9. Список сокращений стоило бы сделать в начале диссертации, а также добавить туда все используемые сокращения. Например, не хватает NHSI, CAN.
10. Для оформления списка литературы лучше применять менеджеры ссылок. Так, например, в ссылке 335 указан журнал вместе с городом, где он издается, хотя в других случаях этот же журнал написан без указания города издательства. Для каких-то случаев сокращения указаны без точек «Eur J Org Chem» (ссылки 37, 151, 306), в то время как большинства соответствующих ссылок этот же журнал указан как «Eur. J. Org. Chem.» (ссылки 13, 45, 46, 55, 63, 118). Также это приводит к отображению лишних символов в названии статей и разным подходом к оформлению нижних и верхних индексов.
11. При оформлении экспериментальной части стоило бы добавить времена удерживания соединений при анализе ГХ.
12. Не хватает изображения формул соединений рядом с названием в экспериментальной части.
13. Для уширенных синглетов в ЯМР лучше указывать диапазон химических сдвигов.
14. Автор утверждает, что гетерогенные фотокатализаторы «доступны, не токсичны и могут быть повторно использованы». Не стоит обобщать вообще все катализаторы.
15. На схеме 34 для концентрации 0.0125M последняя точка находится возле нуля. Перепроверяли ли это значение? Чем может быть объяснено такое резкое изменение концентрации?
16. Автор называет главами как литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальную часть, так и три подраздела обсуждения результатов, что создает путаницу.

17. В диссертации присутствуют опечатки, неудачные выражения и неточности:

На странице 18, на схеме 12 написано «Оалкил» вместо «О-алкил»

На странице 69 перепутан номер соединения. Вместо «21ан» должно быть «21ао».

На странице 80 не хватает «мг» после значений 82.2 и 164.3.

На странице 99 перепутаны индексы. Вместо «C₂H₂Cl₄» должно быть «C₂H₄Cl₂»

На странице 100 при описании ¹³C ЯМР спектра **25ае** вместо «δ 143.3, 134.6, 130.2» написано «δ 143.3, 134, 6, 130.2»

Для соединения **25ал** неправильно указано название соединения. Вместо «О-(2-азидо-1-фенилэтил)-N,N-дибутилоксикарбонил гидроксиламин» автор получил «О-(2-азидо-1-фенилэтил)-N,N-ди-*трет*-бутилоксикарбонил гидроксиламин»

Для соединения **25на** в описание сигнала вместо «4.04 (дт, J = 5.6, 2.8 Гц, 1H)» должно быть «4.04 (ддд выглядит как дт, J = 5.6, 2.8 Гц, 1H)»

Для соединения **25оа** в описание сигнала вместо «1.44–1.32 (м, 1H)», должно быть «1.44–1.32 (м, 2H)».

Для соединения **19да** отсутствует описание сигнала синглета от метильной группы в ¹H ЯМР спектре.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Лопатьева Елена Романовна, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Заведующий лабораторией № 103 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН)

Чусов Денис Александрович

19.05.2025

Контактные данные:

Телефон: +74991359291

Адрес электронной почты: chusov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 1.4.3 – «Органическая химия»

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Тел: +74991359291; e-mail: chusov@ineos.ac.ru

Подпись заведующего лабораторией № 103 ФГБУН ИНЭОС РАН Чусова Д.А. заверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

Кандидат химических наук, Гулакова Е. Н.

