

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

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Федюшкин Игорь Леонидович, доктор химических наук, академик РАН, профессор, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента 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 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 <http://zioc.ru/events/novosti-dissertacziiooyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Академик РАН



Федюшкин И.Л.

Подпись д.х.н., акад. РАН Федюшкина И.Л. удостоверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН кандидат химических наук



Шальнова К.Г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертации Шлапакова Никиты Сергеевича

«Фоторедокс-каталитические системы для стерео-, регио- и хемоселективного образования связи C(sp²)-S», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Фамилия, имя, отчество	Федюшкин Игорь Леонидович
Гражданство	Российская Федерация
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений
Ученое звание, академическое звание	Академик РАН
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	https://iomc.ras.ru
Телефон	+7 (831) 462-77-09
Адрес электронной почты	igorfed@iomc.ras.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние 5 лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. V. A. Dodonov, W. Chen, Y. Zhao, A. A. Skatova, P. W. Roesky, B. Wu, X. J. Yang, I. L. Fedushkin, Gallium "Shears" for C=N and C=O Bonds of Isocyanates, <i>Chem. Eur. J.</i>, 2019, 25(35), 8259-8267. 2. V. A. Dodonov, A. G. Morozov, R. V. Remyantsev, G. K. Fukin, A. A. Skatova, P. W. Roesky, I. L. Fedushkin, Synthesis and ϵ-caprolactone polymerization activity of electron-deficient Ga- and Al-species containing charged redox-active dpp-bian ligand, <i>Inorg. Chem.</i>, 2019, 58 (24), 16559-16573; 3. Lukoyanov A.N., Ulivanova E.A., Razborov D.A., Khrizanforova V.V., Budnikova Y.H., Makarov S.G., Remyantsev R.V., Ketkov S.Y., Fedushkin I.L. One-Electron Reduction of 2-Mono(2,6-diisopropylphenylimino)acenaphthene-1-one (dpp-mian), <i>Chem. Eur. J.</i>, 2019, 25, 3858-3866;

	<ol style="list-style-type: none"> 4. D. A. Lukina, A. A. Skatova, A. N. Lukoyanov, E. A. Kozlova, I. L. Fedushkin, Alkali metal reduction of 1,3,2-diazaborol and 1,3,2-diazagermol derivatives based on 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. <i>Dalton Trans.</i>, 2020, 49, 2941-2946; 5. M. V. Moskalev, D. A. Razborov, A. A. Bazanov, V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, E. V. Baranov, I. L. Fedushkin, One-step synthesis of new aluminum hydrides bearing a highly sterically hindered acenaphthene-1,2-diimine ligand, <i>Mend. Comm.</i>, 2020, 30(1), 94–96; 6. V. G. Sokolov, T. S. Koptseva, R. V. Rumyantsev, X.-J. Yang, Y. Zhao, I. L. Fedushkin, Reactivity of Aluminum Complexes of Redox-Active Ligand towards N-Heterocyclic Carbene and its Thione, <i>Organometallics</i>, 2020, 39(1), 66-73; 7. N. L. Bazyakina, V. M. Makarov, S. Yu. Ketkov, A. S. Bogomyakov, R. V. Rumyantsev, V. I. Ovcharenko, I. L. Fedushkin, Metal-Organic Frameworks Derived from Calcium and Strontium Complexes of a Redox-Active Ligand. <i>Inorg. Chem.</i>, 2021, 60 (5), 3238-3248; 8. W. Chen, V. A. Dodonov, V. G. Sokolov, L. Liu, E. V. Baranov, Y. Zhao, I. L. Fedushkin, X.-J. Yang, Activation of Nitrogen-Rich Substrates by Low-Valent, Redox-Active Aluminum Species. <i>Organometallics</i> 2021, 40, 4, 490-499; 9. R. Zhang, Y. Wang, Y. Zhao, C. Redshaw, I. L. Fedushkin, B. Wu, X.-J. Yang, Main-group metal complexes of α-diimine ligands: structure, bonding and reactivity, <i>Dalton Trans.</i>, 2021, 50, 13634-13650; 10. A. Dodonov, V. G. Sokolov, E. V. Baranov, A. A. Skatova, W. Xu, Y. Zhao, X.-J. Yang, I. L. Fedushkin, Reactivity of transition metal gallylene complexes towards substrates with multiple carbon–element bonds, <i>Inorg. Chem.</i>, 2022, 61, 14962-14972; 11. T.S. Koptseva, A.A. Skatova, S. Yu. Ketkov, E.A. Rychagova, R.V. Rumyantsev, I.L. Fedushkin, Hydroboration of a Diolate Complex Obtained by Carbon Dioxide Capture with Acenaphthene-diimine Aluminum Hydride, <i>Organometallics</i>, 2023, 42, 123-131.
<p>Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (в том числе по совместительству)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?</p>	<p>Не являюсь</p>

<p>Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?</p>	<p>Не являюсь</p>
<p>Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?</p>	<p>Не являюсь</p>

Официальный оппонент



Федюшкин Игорь Леонидович

Подпись д.х.н., акад. РАН Федюшкина И.Л. удостоверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН, кандидат химических наук




Шальцова Клара Геннадьевна

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Шлапакова Никиты Сергеевича** «ФОТОРЕДОКС-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СТЕРЕО- РЕГИО- И ХЕМОСЕЛЕКТИВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ $C(sp^2)-S$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Представленная диссертационная работа выполнена в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук под руководством академика РАН В.П. Ананикова и направлена на разработку нового типа каталитических систем. Катализ – наиболее эффективный способ превращения простых молекул в сложные. Именно этот метод использует Природа в биологических системах для реализации большинства химических реакций. Совокупность последних и есть живой организм. Природные катализаторы (ферменты) совершенствовались в процессе эволюции в течение сотен миллионов лет. Разработкой искусственных каталитических систем учёные занимаются чуть более 100 лет. Хотя они уступают по своей эффективности природным ферментам, создаваемые химиками катализаторы направлены на получение веществ и материалов, не встречающихся в природе, но необходимых человеку. Две из двенадцати первых Нобелевских премий по химии (1901-1912) были вручены за достижения в области катализа (1909 Оствальд; 1912 Сабатье). В течение XX века понимание важности развития катализа возрастало в связи с растущими потребностями общества в новых лекарствах и материалах и в период с 2001 по 2010 год уже три Нобелевских премии по химии были вручены за разработку гомогенных катализаторов. В природе встречается катализ химических превращений под действием света (фотокатализ), важнейший из них – фотосинтез. Известны также искусственные каталитические системы, в которых химические превращения субстратов инициируются светочувствительными веществами – фотосенсибилизаторами (ФС), передающими поглощенную энергию света субстратам. Новой бурно развивающейся областью катализа является **фото-редокс-катализ (ФРК)**. В нём, в отличие от классического фотокатализа, за возбуждением светом фоточувствительной молекулы следует перенос электрона между ней и субстратом. Именно развитию этой области катализа применительно к реакциям тиолирования алкинов и органогалогенидов и посвящено рассматриваемое **диссертационное исследование, являющееся крайне актуальным**. Целевые продукты указанных реакций – органические сульфиды – ценные вещества, находящие широкое применение в различных областях, в том числе при получении новых полимеров и функциональных материалов, а также биологически активных соединений, включая лекарства. В этом заключается **практическая ценность диссертационной работы**.

Отправной точкой исследования стали данные о различных механизмах реакций синтеза сераорганических соединений присоединением тиолов и дисульфидов к алкинам, полученные, в том числе, под руководством академика РАН В.П. Ананикова. В зависимости от условий присоединение тиолов к алкинам может протекать по четырем механизмам: радикальному (фотоницирование), нуклеофильному, а также двум металлокатализируемым. В двух последних реализуются каталитические циклы, как без изменения степени окисления металла (координация-внедрение-протонолиз), так и с изменением – на начальной стадии происходит окислительное присоединение тиола к низковалентному металлоцентру. В случае дисульфидов единственным

механизмом присоединения к алкинам является процесс, включающий стадии окислительного присоединения, координации и миграционного внедрения, завершающийся восстановительным элиминированием. При том, что четыре перечисленных механизма позволяют получать ценные продукты с высокими выходами, образование некоторых продуктов, в том числе региоизомеров, при реализации этих механизмов маловероятно. Примером могут служить α -винильные производные (1,1-дизамещенные этилены), получить которые невозможно ни по одному из перечисленных механизмов. Таким образом, **цель диссертационного исследования состоит в разработке эффективных и селективных фото-редокс-каталитических методов синтеза продуктов, содержащих связь сера-углерод(sp^2), без использования комплексов благородных металлов.**

Диссертация построена традиционно и начинается с Введения, в котором автор обозначает, существующие в области синтеза сераорганических соединений проблемы и предлагает подходы к их решению. Эти подходы включают, в том числе, разработку новых каталитических систем. За Введением следует Литературный обзор, в котором представлены все основные ранее полученные результаты, касающиеся методов синтеза сераорганических соединений с использованием в качестве субстратов алкинов и тиолов. За Обзором литературы идёт Глава, посвященная полученным автором результатам, Экспериментальная часть, Выводы, Благодарности и Список цитируемой литературы. Стоит отметить, что диссертация прекрасно написана, стиль изложения материала характеризует автора как высокообразованного человека, умеющего точно, без лишних слов выражать свои мысли. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. В нём автору удалось лаконично предварить обсуждение результатов каждого раздела важной, полученной до него информацией, которая позволяет четко выявить научную новизну результатов, полученных автором.

Результаты, представленные в диссертации, **опубликованы в 4 статьях** в международных журналах, входящих в базу научного цитирования Web of Science. Импакт-факторы журналов 10+. Статья 2023 года опубликована в одном из двух самых престижных мировых журналов – **Nature**.

Глава «Обсуждение результатов» содержит три взаимосвязанных блока: (1) **фото-редокс-катализируемый синтез α -замещённых винилсульфидов** и сопутствующих продуктов; (2) **фото-редокс-катализируемая реакция межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания**; (3) **металло-фото-редокс-каталитическая система** для реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и тиолов. В каждом из трёх блоков исследований получены топовые результаты мирового уровня.

При выполнении работы использована совокупность методов исследования (методология), которые признаны в настоящее время как достаточные для глубокого исследования структуры и свойств веществ, а также процессов с их участием. Современная методология химии включает методы сбора и анализа литературных данных, безопасные приемы обращения с веществами, методы их синтеза, очистки, выделения, идентификации, исследования их взаимопревращений, а так же методы обработки экспериментальных данных.

Научная новизна работы, её теоретическая и практическая значимость несомненны и состоят в следующем.

(1) Разработан эффективный способ получения α -винилсульфидов в условиях фото-редокс-катализа. Предложен оригинальный механизм процесса взаимодействия терминальных алкинов с тиолами в присутствии фотокатализатора эозина Н и оснований, например, DBU. Выявленные закономерности синтеза α -винилсульфидов имеют фундаментальную значимость для развития фото-редокс-каталитических систем в целом.

(2) Впервые проведена трехкомпонентная фото-редокс-катализируемая реакция сочетания тиол-алкин-алкен, поддающаяся регио- и стереоселективному контролю. Предложен новый протокол для направленного синтеза функционализированных диенов. Обнаруженный механизм реакции тройного сочетания открывает перспективы разработки новых трехкомпонентных фотохимических процессов с участием алкинов и алкенов.

(3) Продемонстрирована эффективность металло-фото-редокс-каталитической (МФРК) системы в реакции кросс-сочетания тиолов с арилбромидами. Предложенный подход отличается простотой, поскольку каталитическая система включает лишь соль никеля(II) и фотокатализатор. При этом не используются ни сложные органические лиганды, ни основания. Предложенная система применима для функционализации сложных природных и лекарственных соединений.

Совокупность представленных в диссертации результатов можно оценить как заметный вклад в область гомогенного катализа реакций органических веществ.

По диссертации нет критических замечаний, имеются лишь вопросы и уточнения.

1. В модельной реакции фенилацетилена с тиофенолом используется двукратный избыток последнего. Поскольку для образования целевого α -винил сульфида **3aa** достаточно эквимольных количеств обоих субстратов, возникает вопрос, для чего один из субстратов был взят в избытке? Из этого вопроса вытекает и другой вопрос. «Побочный» продукт **4aa** соответствует использованной стехиометрии реагентов (1 к 2) и является продуктом окислительного присоединения. Его максимальный выход (77 %) наблюдается при проведении реакции фенилацетилена с фенолом на воздухе. Если в присутствии кислорода воздуха в реакционной смеси образуются тиольные радикалы, в продуктах реакции должны быть соединения **5aa** и **6aa**. По факту выход каждого из них равен нулю. Таким образом, можно предположить, что окисление тиофенола кислородом воздуха приводит к дифенилдисульфиду, который присоединяется к фенилацетилену, давая **4aa**. Насколько мне известно, присоединение дисульфидов к алкинам может реализоваться только в условиях металлокомплексного катализа, например, на палладиевых катализаторах. Вопрос: исключено ли присутствие следов палладия или его соединений в реакционных смесях?
2. Схема 42 диссертации (Схема 5 автореферата) демонстрирует предполагаемый механизм ФРК гидротиолирования алкинов. На схеме нет явных противоречий, и выглядит она вполне правдоподобно, несмотря на относительно большое число различающихся интермедиатов, и параллельно протекающих процессов. Поскольку ключевые интермедиаты каталитического цикла (один S-центрированный и два C-центрированных радикала, а также C-центрированный

анион-радикал) парамагнитны, можно было бы попытаться наблюдать их в реакционной смеси методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Технически это вполне достижимо, поскольку облучение реакционной смеси можно проводить непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. Спектроскопические факторы (g-факторы) перечисленных радикалов могут быть близки, но различить их, вероятно, возможно. Даже если g-факторы сигналов совпадут, за изменением количества радикальных частиц можно будет следить по изменению интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Кроме того, если сигнал фенилтильного радикала должен представлять собой синглет, то радикалы R1, R2 и R3 должны давать сигналы со сверхтонкой структурой (дублеты) за счёт расщепления неспаренного электрона на протонах, находящихся поблизости от места локализации неспаренного электрона. В этих случаях можно ожидать появления дублетов с константами сверхтонкого взаимодействия до нескольких Эрстед. Предпринимались ли попытки мониторинга реакционных смесей методом спектроскопии ЭПР?

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в научных и образовательных организациях, в том числе ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, а также Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева, Новосибирском государственном университете, Южном федеральном университете, Нижегородском национальном исследовательском университете им. Н.И. Лобачевского и других.

По актуальности темы исследования, сложности поставленных задач и уровню их решения, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов **диссертационная работа Шлапакова Никиты Сергеевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

13 октября 2023 г

Директор ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, доктор химических наук, профессор, академик РАН Федюшкин Игорь Леонидович

603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: +7 (831) 462-7709
Электронный адрес: igorfed@iomc.ras.ru

