

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

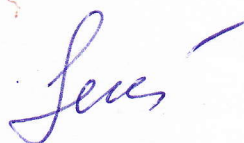
Я, Магдесиева Татьяна Владимировна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии Химического факультета МГУ, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Зубкова Михаила Олеговича на тему: «Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина» 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-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Д.х.н., профессор, профессор  
кафедры органической химии  
Химического факультета МГУ



Т.В. Магдесиева

28.08.2024



**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертации Зубкова Михаила Олеговича  
 «Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина»  
 по специальности 1.4.3 – органическая химия  
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Магдесиева Татьяна Владимировна
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.03)
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	кафедра органической химии МГУ
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1
Веб-сайт	<a href="https://msu.ru/">https://msu.ru/</a>
Телефон	+ 7 (495) 939-30-65
Адрес электронной почты	tvm@org.chem.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<p>1. Levitskiy O.A., Grishin Y.K., Magdesieva T.V. Novel oxidative routes to N-arylpiperidinium salts. // Beilstein J. Org. Chem. - 2024. - V. 20. - P. 1906-1913.</p> <p>2. Levitskiy O.A., Prolubshikov I.V., Bogdanov A.V., Magdesieva T.V. Redox-Driven Logic Gates Based on Intramolecular Weak Interactions in Pyridyl-Containing Diarylnitroxides. // Eur. J. Org Chem. - 2024. - V. 27. - P. e202400323.</p> <p>3. Dulov D.A., Magdesieva T.V. N,N'-Diaryldihydrophenazines as Visible-Light Photocatalysts for Anilines' Arylation Using a Dual Photoredox/Ni(II) Cross-Coupling Strategy. // J. Org Chem. - 2024. - V. 88. - P. 12765-</p>

12775.

4. Levitskiy O.A., Sentyurin V.V., Bogdanov A.V., Magdesieva T.V. Electrochemical potential gap in radicals: Why organic radicals do not disproportionate in solution? // *Electrochim. Acta* – 2023. – V. 460. – P. 142632.

5. Sentyurin V.V., Levitskiy O.A., Bogdanov A.V., Yankova T.S., Dorofeev S.G., Lyssenko K.A., Gontcharenko V.E., Magdesieva T.V. Stable Spiro-Fused Diarylaminy Radical: A New Type of a Neutral Mixed-Valence System. // *Chem. Eur. J.* – 2023. – V. 29. – P. e202301250.

6. Dulov D.A., Rumyantseva A.S., Lyssenko K.A., Paseshnichenko K.A., Grishin Y.K., Magdesieva T.V. Paired electrosynthesis in the CH<sub>3</sub>CN/CHal<sub>4</sub> system: a one-pot procedure for diarylamines and N,N'-diarylbenzidines halogenation. // *Electrochim. Acta* – 2022. – V. 432. – P. 141217.

7. Levitskiy O.A., Aglamazova O.I., Grishin Y.K., Magdesieva T.V. Reductive opening of a cyclopropane ring in the Ni(II) coordination environment: a route to functionalized dehydroalanine and cysteine derivatives. // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2022. – V. 18. – P. 1166–1176.

8. Levitskiy O.A., Aglamazova O.I., Grishin Y.K., Nefedov S.E., Magdesieva T.V. Corey-Chaykovsky cyclopropanation of dehydroalanine in the Ni(II) coordination environment: Electrochemical vs. chemical activation. // *Electrochim. Acta* – 2022. – V. 409. – P. 139980.

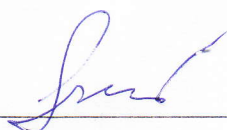
9. Magdesieva T.V. Ambipolar diarylnitroxides: Molecular design and electrochemical testing. // *Electrochem. Sci. Adv.* – 2022. – V. 2. – P. e2100182.

10. Levitskiy O.A., Bogdanov A.V., Klimchuk I.A., Magdesieva T.V. Pyridine-Containing Donor-Acceptor Diarylnitroxides: Noncovalent Stabilization of the Redox States. // *ChemPlusChem.* – 2022. – V. 87. – P. e202100508.

11. Третьяков Е.В., Овчаренко В.И.,

	<p>Терентьев А.О., Крылов И.Б., Магдесиева Т.В., Мажукин Д.Г., Грицан Н.П. Сопряженные нитроксильные радикалы. // Успехи химии. – 2022. – V. 91. – P. RCR5025.</p> <p>12. Dulov D.A., Rumyantseva A.S., Levitskiy O.A., Nefedov S.E., Magdesieva T.V. Regio- and Chemoselectivity of Oxidative Conversion of Diarylamines to N,N'-Diaryldihydrophenazines and N,N'-Diarylbenzidines: DFT and Experimental Study. // ChemistrySelect. – 2021. – V. 6. – P. 9769-9775.</p> <p>13. Dulov D.A., Levitskiy O.A., Bogdanov A.V., Magdesieva T.V. Redox-Amphoteric 4,4'-Dicyclopropyldiphenylnitroxyl Radical: Unexpectedly High Stability. // ChemistrySelect. – 2021. – V. 6. – P. 9653-9656.</p>
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 степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
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	Не являюсь

Министерстве образования науки Российской Федерации?	
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

 / Т.В. Магдесиева

28.08.2024



## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Зубкова Михаила Олеговича «ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4-(МЕРКАПТО)ТЕТРАФТОРПИРИДИНА», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Современные требования химии устойчивого развития ставят перед химиками новые все более сложные задачи, связанные с атом-экономичностью синтетических процессов, низкой токсичностью, дешевизной и эффективностью используемых реагентов, их применимостью к синтезу аналогов сложных природных структур и т.п. Фото- и электрохимическая активация органических реакций в последнее десятилетие привлекает большое внимание химиков-синтетиков, поскольку открывает возможность реализации новых типов химических превращений даже для, казалось бы, хорошо изученных классов соединений. Исследования в этой области представляют большой фундаментальный интерес как расширение представлений о реакционной способности интермедиатов и способах их генерации. С практической точки зрения, это путь к созданию новых эффективных синтетических подходов к различным классам органических соединений.

В этой связи актуальность диссертационной работы Зубкова М.О. не вызывает сомнений. Разработанные им новые фотохимические превращения с участием связи углерод-сера полностью соответствует вышеперечисленным тенденциям и, несомненно, займут достойное место в арсенале химиков-синтетиков.

Структура диссертационной работы является традиционной и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Обсуждение результатов, полученных диссертантом, предваряет хорошо структурированный и грамотно написанный обзор литературы. Это не просто перечисление ранее полученных данных по близкой тематике, а критический анализ, приводящий к фундаментальным выводам, которые во многом определили постановку задачи и стратегию, которая была выбрана диссертантом для его собственных исследований.

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов, каждый из которых решает вполне конкретную важную синтетическую задачу. Все разделы логически взаимосвязаны. В каждом из исследованных типов превращений с участием связи C-S ключевую роль играет 4-(меркапто)тетрафторпиримидильный фрагмент, который не только определяет специфику превращения, но и в ряде случаев направляет реакцию по неожиданному, на

первый взгляд, пути. Это блестящая находка. В диссертации убедительно показано, что тетрафторпиридильный фрагмент, как вспомогательная группа в реакциях с переносом электрона, имеет ряд преимуществ по сравнению с часто используемым перфторфенильным фрагментом.

В первом разделе продемонстрирована уникальная активность алкилсульфидных производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях фотокаталитического восстановления с образованием алкильных радикалов, которые затем вступают в реакции образования С-С связи с различными радикальными ловушками, такими, как акцепторы Михаэля, силиловые эфиры, нитроны и др. Для вовлечения в реакцию менее активных радикальных ловушек предложено элегантное решение: конвертировать исходные алкилсульфиды в более легко восстанавливающиеся алкилсульфоны. Это позволило генерировать практически любые типы радикалов (первичные, вторичные, третичные) и ввести их в последующие превращения.

Второй раздел посвящен дифункционализации алкенов при помощи производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, в которых происходит мезолитический разрыв связи С-S в исходном сульфиде и последующее ее образование с субстратом (алкеном), т.е., по сути, происходит перенос сера-центрированной группы.

В третьем разделе автор переходит от сульфидов к дисульфидным производным 4-(меркапто)тетрафторпиридина и убедительно показывает, что они могут служить селективным активатором С-Н связи алканов и прекрасно работают как тиолирующие агенты, например, карбоновых кислот.

Четвертый раздел обсуждения результатов посвящен изучению фотокаталитических реакций радикальной атаки по самому перфторарильному фрагменту. Показано, что радикальная атака приводит к замещению сульфидного фрагмента, продемонстрирована склонность перфторарильных фрагментов к радикальной миграции.

Каждое превращение, описанное в перечисленных четырех разделах, продемонстрировано на многочисленных примерах, что подтверждает общность предложенных подходов. Выходы практически в каждом случае доведены до совершенства. Кажется, что все происходит само собой. Конечно, это обманчивое впечатление, за этим стоит не только огромный труд по оптимизации, но это глубоко продуманная оптимизация. Условия многих реакций содержат ряд суб-стехиометрических добавок (0.2 мол экв), которые во многом обеспечивают эти потрясающие выходы целевых соединений. Необходимо отметить, что все разработанные процессы легко

масштабируются до граммовых количеств, что дополнительно увеличивает их синтетическую ценность.

Важно подчеркнуть, что разработанные процессы имеют не только синтетическую ценность, но и с фундаментальной точки зрения это большой шаг вперед в понимании разнообразия механистических путей фотохимических превращений производных перфтораренов. По всей работе «красной нитью» проходит сравнение производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина и часто используемого в синтезе перфторфенильного фрагмента. Результаты чрезвычайно интересные и подчас неожиданные. Например, наличие 4-(меркапто)тетрафторпиридильного заместителя в дисульфиде приводит к тому, что перенос тиольной группы на радикальный интермедиат имеет меньший активационный барьер, чем «традиционный» перенос H-атома, тогда как для производных перфторбензола реализуется обратная ситуация, не говоря уже о нефторированных алкильных и арильных производных. Этот экспериментальный факт убедительно подтвержден квантово-химическими расчетами.

Экспериментальная часть занимает почти половину объема диссертации, поскольку разработан целый ряд новых эффективных синтетических протоколов и получено много новых соединений. Она тщательно выполнена и аккуратно оформлена. Все ранее не описанные соединения охарактеризованы методом HRMS и данными ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Надежность полученных результатов сомнений не вызывает.

Серьезных замечаний по работе нет. Это не удивительно, поскольку представленный материал опубликован в ведущих международных журналах самого высокого уровня и уже прошел серьезную проверку. Есть некоторые вопросы и пожелания для дальнейших исследований в этой области:

1. В работе исследовались превращения с участием связи углерод–сера. Интересно было бы попробовать применить этот подход к связям углерод–фосфор. Не было ли таких попыток?
2. В работе циклическая вольтамперометрия используется очень мало и только для определения потенциалов восстановления некоторых соединений. Между тем, она была бы полезна для понимания механизмов протекающих процессов. Например, можно легко проследить устойчивость анион-радикалов и пути их фрагментации, и т.п.
3. Автор чрезвычайно лаконичен, когда дело касается объяснения и доказательства предложенных механизмов реакций, поэтому у читателя возникает много вопросов.



Например, какова физическая причина того, что для перфторпиридильного и перфторфенильного производного барьеры для переноса Н-атома и тиольной группы инвертированы? Также не совсем ясно, какие конкретно аргументы сподвигли автора пересмотреть механизм переноса сера-центрированной группы в пользу ион-радикальной рекомбинации типа  $S_{RN}1$ ? (Схемы 21 а/р и 106 в диссертации).

4. Синтезирован новый фотокатализатор – 9-(перфенилфенил)акридин, который показал высокую активность. К сожалению, его редокс-активность и фотофизические свойства не охарактеризованы.
5. Интересно, насколько рассчитанные в работе потенциалы восстановления сульфидов близки к экспериментальным значениям? Для каких-то соединений они наверняка есть. Расчет потенциалов восстановления в случае анион-радикалов – очень непростая задача, и часто дает ошибку до полувольта. Другое дело, что при сравнении в рамках сходственных рядов это не столь существенно.
6. Есть ряд стилистических замечаний и погрешностей:
  - На схеме 99 (стр.79 диссертации) пропущен реагент – алкен;
  - Стр. 12 автореферата: вместо «электронейтральный процесс» должно быть «термонеutralный»;
  - Восстановительный потенциал – расплывчатый термин. Есть общепринятый термин «потенциал восстановления» соединения и его не надо путать с восстанавливающей способностью молекулы, которая, наоборот, связана с потенциалом ее окисления.
  - Словосочетание «потенциал против каломельного электрода» - это «калька» с латинского “versus”; в русскоязычных текстах принято говорить «относительно электрода сравнения».

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от работы в целом и не затрагивают ее существо.

Работа производит очень хорошее впечатление. Ее высокий экспериментальный и теоретический уровень сомнений не вызывает. Работа представляет интерес как с точки зрения развития фундаментальных представлений, так и в практическом отношении. Научная новизна представленной работы включает не только оригинальные синтетические находки, но и развивает теоретические представления о возможных механизмах фоторедокс-каталитических процессов.

Текст диссертации и реферата хорошо написан, диссертация прекрасно и с любовью оформлена, количество опечаток минимально. Полученные результаты опубликованы в виде восьми статей в рецензируемых международных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, и в ряде тезисов докладов, т.е. работа прошла апробацию на научных конференциях. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Таким образом, диссертация Зубкова М.О. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи, и которая по актуальности выбранного направления исследований, степени обоснованности научных положений и достоверности сделанных выводов, новизне, теоретической и практической значимости, соответствует требованиям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Зубков Михаил Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук по специальности 02.00.03 (1.4.3) – Органическая химия,  
профессор, профессор кафедры органической химии  
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,  
Магдесиева Татьяна Владимировна

Отзыв Магдесиевой Т.В. заверяю:  
И.о. декана Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор химических наук, профессор,  
Карлов Сергей Сергеевич



Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские Горы, 1/3

Телефон: (495) 939-30-65

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет

Электронная почта: tvm@org.chem.msu.ru

29.08.2024