

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

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Доронина Михаила Максимовича на тему: «Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности» 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-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте
Доктор химических наук, заведующий лабораторией
ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. Д.С. Перекалин удостоверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.С. Перекалин

к.х.н. Е.Н. Гулакова

3 октября 2025 г.

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Доронина Михаила Максимовича
«Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с
донорами S-фрагмента с применением электрического тока и солей металлов
переменной валентности» по специальности 1.4.3 – Органическая химия
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Перекалин Дмитрий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.08)
Ученое звание	нет
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование подразделения	Отдел металлоорганических соединений
Почтовый индекс, адрес организации	119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru/
Телефон	+7 (916) 456-24-90
Адрес электронной почты	dsp@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. N. V. Shvydkiy, T. N. Petrushina, D. S. Perekalin. Cyclobutadiene rhodium complexes as catalysts for the synthesis of amides from electron-rich arenes, tosyl azide and CO. <i>ChemCatChem</i>, 2021, <i>13</i>, 2873-2878. 2. N. M. Ankudinov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. 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. <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2021, <i>60</i>, 18712–18720. 3. R. A. Pototskiy, M. A. Boym, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Synthesis of ruthenium catalysts with chiral arene ligand derived from natural camphor. <i>Synthesis</i> 2022, <i>54</i>, 4721–4726. 4. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, D. A. Chusov,

	Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach. <i>Chem. Commun.</i> 2022, 58, 6709–6712. 5. N. V. Shvydkiy, K. V. Rimskiy, D. S. Perekalin. Cyclobutadiene platinum complex as a new type of precatalyst for hydrosilylation of alkenes and alkynes. <i>Appl. Organomet. Chem.</i> 2023, 37, e7008. 6. A. A. Komarova, D. S. Perekalin, Noble metal versus abundant metal catalysts in fine organic synthesis: cost comparison of C–H activation methods. <i>Organometallics</i> 2023, 42, 1433–1438. 7. A. V. Kolos, Y. V. Nelyubina, E. S. Podyacheva, D. S. Perekalin, Rhodium complexes with planar-chiral cyclopentadienyl ligands: synthesis from tert-butylacetylene and catalytic performance in C–H activation of arylhydroxamates. <i>Dalton Trans.</i> 2023, 52, 17005–17010. 8. T. N. Petrushina, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, N. V. Shvydkiy. Catalytic activity of cyclobutadiene rhodium complexes in hydrosilylation and other transformations of alkynes. <i>New J. Chem.</i> 2024, 48, 3952–3956. 9. M. A. Boym, R. A. Pototskiy, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin. Planar-chiral arene ruthenium complexes: synthesis, separation of enantiomers, and application for catalytic C–H activation. <i>Chem. Commun.</i> 2024, 60, 4491–4494. 10. N. M. Ankudinov, A. A. Komarova, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, A. A. Danshina, D. S. Perekalin. Synthesis of chiral boranes via asymmetric insertion of carbenes into B–H bonds catalyzed by the rhodium(I) diene complex. <i>Chem. Commun.</i> 2024, 60, 8601–8604. 11. N. M. Ankudinov, N. V. Alexeev, E. S. Podyacheva, D. A. Chusov, K. A. Lyssenko, D. S. Perekalin. Catalytic insertion of nitrenes into B–H bonds. <i>Chem. Sci.</i> 2025, 16, 6298–6306. 12. A.V. Kolos, Y.V. Nelyubina, M.I. Godovikova, D. S. Perekalin. Synthesis of cyclopentadienyl rhodium catalysts by co-cyclization of two different alkynes. <i>Chem. Eur. J.</i> 2025, 31, e202501793.
--	---

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 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

Доктор химических наук, заведующий лабораторией
ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. Д.С. Перекалин удостоверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНЭОС
им. А.Н. Несмеянова РАН



Д.С. Перекалин

к.х.н. Е.Н. Гулакова

3 октября 2025 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Доронина Михаила Максимовича «Окислительный синтез с образованием связи C-S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа М.М. Доронина посвящена поиску новых синтетических методов образования связи C-S с использованием различных окислителей. **Тематика работы актуальна** и находится в русле современного интереса органической химии к радикальным реакциям и электрохимическому синтезу. Предложенные автором методики позволяют получать широкий спектр серосодержащих непредельных соединений. Важным преимуществом работы является использование доступных реагентов и субстратов. Благодаря этому представленная диссертация **имеет высокую практическую значимость**, как для дальнейших академических исследований, так и для индустрии. Например, разработанные подходы можно применить для создания библиотек соединений с целью скрининга их биологической активности.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Литературный обзор посвящён методам синтеза с одновременным образованием связей S-O и S-X, что достаточно близко соотносится с темой основного исследования. Обзор написан логично и очень хорошо иллюстрирован, хотя финальные выводы в нем стоило сделать более развернутыми и снабдить отдельной схемой.

Экспериментальная часть работы выполнена и описана на высоком уровне. Все синтезированные соединения охарактеризованы современными физико-химическими методами, включая ЯМР и HRMS. Указаны такие детали

как особенности выделения, параметры R_f , температура плавления соединений. Текст обсуждения также написан внимательно и аккуратно. Поэтому основные полученные результаты являются достоверными, а выводы – обоснованными.

Среди несомненных достоинств работы можно выделить следующее:

1. Обнаружены новые необычные превращения. Особого внимания заслуживают электрохимическое двойное тиолирование винилазидов с образованием бис(тио)енаминов и димеризация иминильных радикалов под действием церий аммоний нитрата с образованием серосодержащих производных кетазинов. Оба процесса представляют интерес точки зрения развития общих представлений о механизмах радикальных реакций и открывают перспективы для дальнейших исследований.
2. Высокий технический уровень исследования. Работа не сводится к простому скринингу превращений и оптимизации условий. Для анализа протекающих реакций использованы специальные методы, такие как контрольные эксперименты, спиновые ловушки, анализ ЭПР спектров различных радикалов, а также квантово-химические расчеты. Методики синтеза и анализа описаны детально и аккуратно, причем это сделано для большого числа соединений. Диссертация хорошо иллюстрирована, что упрощает восприятие материала.

Вместе с тем, к работе имеется некоторое количество вопросов и замечаний:

1. Реакция винилазидов с сульфинатами натрия представлена в работе как окислительно-восстановительный процесс, хотя формально она не требует стехиометрического окислителя. Поэтому я критически отношусь к гипотезам автора о роли электрохимии или ионов $Mn(III)$. На мой взгляд, они нужны для поддержания процесса инициации радикалов (которые могут гибнуть без передачи цепи), а далее «не следует умножать сущности сверх необходимого».

2. В электрохимических реакциях важную роль играет природа медиатора NH_4I . Расходуется ли он в процессе реакции? Было бы полезно провести дополнительные эксперименты, например, с использованием I_2 вместо электрохимической системы. Также было бы полезно отслеживать изменение pH в ходе электрохимических процессов, поскольку в ряде случаев по стехиометрии реакции возможно образование кислоты или щелочи, что может влиять на селективность и выход продуктов.
3. Для уточнения процесса образования азинов полезно было бы проверить не происходит ли димеризация енаминов под действием церий аммоний нитрата. Если образование азинов действительно происходит в результате димеризации некоординированных иминиевых радикалов, то почему такого не наблюдается в электрохимическом синтезе енаминосульфонов (раздел 2.2 диссертации)?
4. Формулировки выводов отражают содержание работы, но выглядят излишне узкими и техническими. Результаты разных исследованных реакций можно было сопоставить между собой и более эффективно обобщить. То же касается и обсуждения результатов: материал местами изложен как констатация фактов, ему не хватает вдумчивого анализа. Например, при описании реакций винил-азидов было бы уместно отметить (или исследовать экспериментально), как ведут себя в аналогичных условиях простые алкены.
5. Несмотря на высокое качество иллюстраций, оформление диссертации и автореферата иногда выглядит поспешным и неаккуратным. В частности, встречаются таблицы, которые неловко перенесены между страницами. В экспериментальной части встречаются повторы в описании исходных реагентов, приборов и т.п.

Указанные замечания не снижают общей высокой ценности работы. Результаты исследования опубликованы в пяти статьях в рецензируемых международных журналах, включая две работы в престижном *Organic*

Chemistry Frontiers. Автореферат и публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Таким образом, представленная диссертационная работа по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Доронин Михаил Максимович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности **1.4.3 – Органическая химия**.

27.10.2025

д.х.н. Перекалин Д. С.

Заведующий лабораторией ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

Отдел металлорганических соединений

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

Телефон: +7-499-135-9367; E-mail: dsp@ineos.ac.ru



Подпись Перекалина Д. С. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н. Е. Н. Гулакова