



ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034
тел./факс 328-97-88
<http://www.spbu.ru>
ОКПО 02068516 ОГРН 1037800006089
ИНН/КПП 7801002274/780101001

ФГБУН «Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН»

Заместителю директора

Дильману А. Д.

29.10.2025 № 01/1-35-2382

на № _____ от _____

☐ О согласии

Уважаемый Александр Давидович!

В ответ на Ваше обращение (исх. от 29.09.2025 № 12104-129/б/н) подтверждаю согласие Санкт-Петербургского государственного университета выступить ведущей организацией 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», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия, и направляю сведения о Санкт-Петербургском государственном университете как ведущей организации, а также сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации на данную диссертацию.

Приложение: 1. Сведения о ведущей организации на 2 л. в 1 экз.

2. Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации, на 1 л. в 1 экз.

Директор Центра экспертиз

М. А. Ревазов

Ковалева Инна Петровна,
(812) 327-46-15

Сведения о ведущей организации

по кандидатской 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», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский университет или СПбГУ
Ведомственная принадлежность	Правительство Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7/9
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	www.spbu.ru
Телефон	+7 (812) 328-97-01
Адрес электронной почты	spbu@spbu.ru
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	1. Golubev A. A., Simdianov I. V., Smetanin I. A., Agafonova A. V., Rostovskii N. V., Khlebnikov A. F., Novikov M. S. 2-Azidoazirines suitable for click chemistry: synthesis of 1- (2H-azirin-2-yl)-1H-1,2,3-triazoles. New J. Chem. 2024, 48, 19957-19962. DOI: 10.1039/D4NJ03517H 2. Filippov I.P., Zakharov T.N., Grishin A.V., Khlebnikov A.F., Novikov M.S., Rostovskii N.V. DBU-Promoted Cyclizations of Cyclopentyl-Substituted Oxazapolyenes to Cyclopentapyridones and Hydroxypyrroles: Experimental and DFT Study. J. Org. Chem. 2024, 89, 15404–15413. DOI: 10.1021/acs.joc.4c00647 3. Titov G.D., Bunev A.S., Urusova S.V., Novikov M.S., Khlebnikov A.F., Rostovskii N.V. Rhodium-Catalyzed Double Dearomatization of 1,2,3-Triazole–Isoxazole Dyads: Synthesis of Nonfused 1H-1,3-Diazepines. Org. Lett. 2024, 26, 7828–7833. DOI: 10.1021/acs.orglett.4c02588 4. Titov G.D., Rostovskii N.V. (1RS,3SR)-1-(4-Methylbenzyl)-7-phenyl-5-oxa-6- azaspiro[2.4]hept-6-en-4-one. MolBank 2024, 2024, M1799. DOI: 10.3390/M1799 5. Grishin A. V., Filippov I. P., Rostovskii N. V. Synthesis, Structure, and Properties of Rhodium(II) Acetate Complexes with 2H-Azirines. Russ. J. Gen. Chem. 2024, 94, S47–S52. DOI: 10.1134/S107036322414007X 6. Vasilchenko, D.S., Novikov, M.S., Rostovskii, N.V. Rh(II)-catalyzed and non-catalytic synthesis of (Z)-ethene-1,2-diamines from 1-tosyl-1,2,3-triazoles and primary anilines. Chem. Heterocycl. Compd. 2023, 59, 666-671. DOI: 10.1007/s10593-023-03252-5

7. Pankova, A.S., Golubev, P., Molin, I.A., Rostovskii, N.V. Regioselective Synthesis of 2- Trimethylsilyl-4H-pyran-4-ones from 1-Ethoxy(hydroxy)-5-(trimethylsilyl)pentenynones. *Eur. J. Org. Chem.* 2023, 26, e202300573. DOI: 10.1002/ejoc.202300573
8. Vasilchenko, D.S., Agafonova, A.V., Simdianov, I.V., Koronotov, A. N., Sakharov, P.A., Romanenko, I. A., Rostovskii, N.V., Khlebnikov, A.F., Novikov, M.S. 2H-1,2,3-triazole-4-carboxylic acids via Ru(II)-catalyzed rearrangement of 4-hydrazonoisoxazol-5-ones. *Tetrahedron Lett.* 2023, 123, 154580. DOI: 10.1016/j.tetlet.2023.154580
9. Zakharov, T.N., Sakharov, P.A., Novikov, M.S., Khlebnikov, A.F., Rostovskii, N.V. Triethylamine-Promoted Oxidative Cyclodimerization of 2H-Azirine-2-carboxylates to Pyrimidine-4,6-dicarboxylates: Experimental and DFT Study. *Molecules* 2023, 28, 4315. DOI: 10.3390/molecules28114315
10. Titov, G.D., Antonychev, G.I., Novikov, M.S., Khlebnikov, A.F., Rogacheva, E. V., Kraeva, L.A., Rostovskii, N.V. Gold vs Light: Chemodivergent Reactivity of Diazoesters toward 2HAzirine-2-carboxylic Acids. *Org. Lett.* 2023, 25, 2707–2712. DOI: 10.1021/acs.orglett.3c00823
11. Strashkov, D.M., Zavyalov, K.V., Sakharov, P.A., Khlebnikov, A.F., Novikov, M.S. Rhodium-catalyzed migrative annulation and olefination of 2-arylpyrroles with diazoesters. *Org. Chem. Front.* 2022, 10, 506–513. DOI: 10.1039/D2QO01759H
12. Karcev, D.D., Efremova, M.M., Molchanov, A.P., ...Bunев, A.S., Khochenkov, D.A. Selective and Reversible 1,3-Dipolar Cycloaddition of 2-(2-Oxoindoline-3-ylidene)acetates with Nitrones in the Synthesis of Functionalized Spiroisoxazolidines. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 12639. DOI: 10.3390/ijms232012639
13. Sakharov, P.A.; Rostovskii, N.V.; Khlebnikov, A.F.; Novikov, M.S. Copper(II)-Catalyzed (3+2) Cycloaddition of 2H-Azirines to Six-Membered Cyclic Enols as a Route to Pyrrolo[3,2- c]quinolone, Chromeno[3,4-b]pyrrole, and Naphtho[1,8-ef]indole Scaffolds. *Molecules* 2022, 27, 5681, doi: 10.3390/molecules27175681
14. Shcherbakov, N.V.; Titov, G.D.; Chikunova, E.I.; Filippov, I.P.; Rostovskii, N.V.; Kukushkin, V.Y.; Dubovtsev, A.Y. Modular approach to non-aromatic and aromatic pyrroles through gold-catalyzed [3 + 2] cycloaddition of 2H-azirines and ynamides. *Org. Chem. Front.* 2022, 9, 5133–5140, doi: 10.1039/d2qo01105k
15. Filippov, I.P.; Novikov, M.S.; Khlebnikov, A.F.; Rostovskii, N.V. One-Pot Synthesis of Multifunctionalized 1-Pyrrolines from 2-Alkyl-2H-azirines and Diazocarbonyl Compounds. *J. Org. Chem.* 2022, 87, 8835–8840, doi: 10.1021/acs.joc.2c00977

Верно

Директор Центра экспертиз



Приложение №2

к письму от 29.10.2025 № 011-35-2382

Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации

Фамилия, имя, отчество	Микушев Сергей Владимирович
Ученая степень и отрасль науки, научные специальности, по которым им защищена диссертация	Кандидат физико-математических наук 01.04.07 – физика конденсированного состояния Физико-математические науки
Наименование организации, являющееся основным местом работы, должность	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Правительства Российской Федерации. Проректор по научной работе.

Верно

Директор Центра экспертиз



М. А. Ревазов

«УТВЕРЖДАЮ»

**Проректор по научной работе
федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный университет»**

С. В. Микушев

2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**на диссертационную работу 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
научной специальности 1.4.3. Органическая химия**

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)».

Серосодержащие соединения находят применение в дизайне биологически активных молекул, материаловедении и органическом синтезе. Благодаря целому ряду стабильных валентных состояний атомов серы, а также способности образовывать устойчивые связи S-S и S-Het сераорганические соединения обладают огромным структурным разнообразием. Подходы к их получению, особенно молекул, содержащих большое число различных заместителей при атоме серы, долгое время включали многостадийную функционализацию серы. Более перспективными и экономически оправданными являются малостадийные синтезы, включающие операции с образованием сразу нескольких связей при атоме серы. В рамках этой концепции и была сформулирована **цель** данной диссертационной работы, а именно поиск и исследование реакций с образованием связи C-S в условиях окисления как окислителями на основе металлов переменной валентности, так и электрическим током.

Настоящее диссертационное исследование посвящено синтезу новых сераорганических соединений, в том числе с помощью реакций, в которых, помимо связи C-S, образуется еще одна связь (C-S, S-O или N-N). В работе гармонично сочетаются два метода: (а) активно развивающееся в настоящее время синтетическое направление по применению электрического тока в качестве окислителя и (б) окисление с помощью соединений переходных металлов (ацетат Mn(III) и церий(IV) аммоний нитрат (CAN)). В этих процессах образуются S-

центрированные радикалы, которые перехватываются акцепторами радикалов — двойными связями. В качестве источника S-фрагмента в работе использовались тиолы, сульфиды натрия, дисульфиды и ксантогенаты калия, в то время как S-компонентами в большинстве случаев выступали винилазиды. Следует отметить, что до начала выполнения данной работы была исследована только одна реакция тиольных радикалов с винилазидами, в результате которой образовывались α -сульфанилкетоны.

Актуальность работы связана, с одной стороны, с востребованностью сераорганических соединений в различных областях химии, а с другой стороны, — с развитием такого современного направления органического синтеза как электросинтез.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработан метод сульфенилирования винилазидов тиофенолами в электрохимических условиях. Уникальные продукты этой реакции, *N*-незамещенные гем-бистииоенамины, получены с хорошими выходами и являются результатом образования двух связей C–S в одну синтетическую стадию.

Предложен электрохимический метод сульфенилирования винилазидов сульфидатами натрия. Реакция протекает селективно с образованием *N*-незамещенных (*Z*)-сульфениламинаминов с хорошими выходами.

Впервые удалось вовлечь относительно инертные дисульфиды в процесс электроокислительного сульфенилирования алкенов. В результате этой реакции с хорошими выходами получены (*E*)-винилсульфоны, при этом в одну синтетическую стадию образуются два типа связей: C–S и S–O.

Разработан эффективный синтез *N*-незамещенных (*Z*)-сульфениламинаминов из винилазидов и сульфидатов натрия с использованием ацетата марганца(III). Установлено, что подавление процесса димеризации промежуточных иминильных радикалов происходит вследствие потери их радикального характера за счёт координации с образующимися в реакции ионами Mn(II).

Впервые реализован синтез α -сульфенилированных кетазининов из винилазидов и сульфидатов натрия, протекающий через каскад радикальных реакций с образованием связей C–S и N–N. Радикальное N–N-сочетание иминильных радикалов протекает вопреки типичным для них процессам восстановления, внутримолекулярной циклизации и 1,п-НАТ. Установлено, что ионы Ce(III), образующиеся из CAN, не координируются с иминильными радикалами, тем самым предотвращая потерю их радикального характера.

Показано, что ксантогенаты могут быть использованы в окислительных трансформациях как источники S-радикалов. Реализован синтез α -ксантилированных кетазининов из винилазидов и ксантогенатов калия с использованием CAN в качестве окислителя. Результатом этой трансформации является последовательное селективное образование связей C–S и N–N.

Материал диссертации представлен на 195 страницах и состоит из введения, литературного обзора (66 страниц), обсуждения результатов (55 страниц),

экспериментальной части (55 страниц), выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы из 309 источников (!). Диссертация включает 108 схем, 12 рисунков и 14 таблиц.

Представленная диссертация производит хорошее впечатление, красиво и аккуратно оформлена, что облегчает восприятие информации, обладает внутренним единством, построена логически грамотно и написана понятным научным языком. Опечатки в тексте работы встречаются крайне редко.

Литературный обзор диссертации посвящен достижениям в синтезе органических соединений серы высшей валентности (сульфоксидов, сульфинамидов, сульфонов, сульфоксиминов, сульфамидов, сульфонидамидаминов) с использованием в качестве субстратов соединений двухвалентной серы (тиолов, дисульфидов, тиосульфонов, органических тиосульфатов, сульфидов, сульфенамидов) путем реакций, в которых в одну синтетическую операцию образуются сразу две связи: S–O и S–X (S–C или S–N). Из обстоятельного литературного обзора становится понятно текущее состояние исследований в области, в которой выполнена диссертационная работа. И в частности, обращает внимание отсутствие в ряду полученных соединений серосодержащих енаминов.

Первая часть **обсуждения результатов** диссертации посвящена электросинтезу *гем*-бис(арилсульфанил)енаминов из винилазидов и тиолов. Вторая часть работы — электросинтезу (*Z*)-сульфониленаминов из винилазидов и сульфидов натрия. В третьей части работы продемонстрирован электросинтез (*E*)-винилсульфонов из дисульфидов и алкенов. Четвёртая часть работы посвящена синтезу (*Z*)-сульфониленаминов из винилазидов и сульфидов натрия под действием триацетата марганца. В пятой части работы описывается синтез α -сульфонилированных кетазиннов из винилазидов и сульфидов натрия, инициируемый CAN. В шестой части обсуждения результатов приводится синтез α -ксантилированных кетазиннов из винилазидов и ксантогенатов калия под действием CAN. Важно, что для реакции каждого типа была проведена оптимизация условий и предложена подробная механизмическая схема. Во многих случаях для установления и понимания механизмов реакций автором были проведены специальные эксперименты, а также привлечены результаты квантово-химических расчетов.

В итоге, диссертантом была выполнена объемная и разноплановая работа на стыке органического синтеза и электрохимии. Получено около 100 новых функционализированных серосодержащих органических соединений. Продемонстрированы новые направления использования синтетического потенциала винилазидов. Вне всякого сомнения, результаты работы имеют не только теоретическую значимость, обусловленную получением новой информации о механизмах окислительных процессов, в которых образуются связи C–S, но и большое практическое значение в плане синтеза новых соединений, перспективных для медицинской химии.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнений, так как для установления строения продуктов в работе были использованы современные

физико-химические методы. В экспериментальной части приводятся методики получения целевых соединений, а также данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для изучения механизмов реакций были использованы методы электронного парамагнитного резонанса и циклической вольтамперометрии. Определены хроматографические индексы R_f продуктов реакций, для кристаллических продуктов измерены температуры плавления. Для двух кетазинов выполнен рентгеноструктурный анализ монокристаллов.

Результаты работы были опубликованы в 5 статьях в научных журналах, индексируемых библиографическими базами Scopus и Web of Science, а именно «Organic Chemistry Frontiers» (2 статьи, журнал входит в первый квартиль Q1 по WoS), «Tetrahedron Letters», «ChemistrySelect» и «Russian Journal of Organic Chemistry». Также результаты диссертационной работы представлены автором в виде докладов на 8 профильных всероссийских конференциях. Печатные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Подчеркну, что исследования проведены диссертантом на высоком научном уровне и соответствуют передовым современным исследованиям в области органической химии. Выводы, сделанные диссертантом, соответствуют экспериментальным данным, полученным в диссертации.

Тем не менее, к тексту работы имеется ряд **замечаний**:

1. Раздел диссертации «обсуждение результатов» при описании оптимизации условий представляет собой в основном перечисление полученных экспериментальных фактов при варьировании тех или иных параметров без их объяснения.

2. F-TEDA (selectfluor) на схеме 5 указан правильно, а по тексту работы фигурирует как T-FEDA.

3. Вместо термина «енаминосультфоны» для обозначения продуктов предпочтительнее было бы использовать термин «сульфониленамины».

4. В химической номенклатуре слово «иод» и однокоренные слова пишутся через «и», а не «й».

5. Неудачное выражение: «были сняты кривые циклической вольтамперометрии». Правильнее было бы «записаны» или «получены».

6. В главах 2.2. и 2.4 в различных условиях получены продукты одного типа — сульфониленамины. Но в работе не приведен вывод, касающийся сравнения этих двух методов, их преимуществ и недостатков.

7. Большинство винилсульфонов, полученных в главе 2.3, являются известными соединениями. В работе отсутствует сравнение разработанного автором метода с имеющимися в литературе.

8. В экспериментальной части работы встречаются названия соединений, не отвечающие требованиям правил ИЮПАК (соединения **4.3ab**, **4.3ac**, **4.3ad**, **4.3ba**, **4.3ca** и др.). В основном ошибка заключается в расположении заместителей не по алфавиту. Кроме того, далеко не во всех названиях *Z,E*-стереодескрипторы написаны курсивом.

По прочтении диссертации возник ряд уточняющих **вопросов**:

1. Почему за редким исключением в качестве субстратов в работе не использовались 2,3-дизамещенные винилазиды?

2. Какова синтетическая значимость и перспективы использования продуктов, полученных в диссертации?

3. Схема 1.4 предполагает образование моносulfаниленамина **E** в качестве интермедиата. Предпринималась ли попытка его синтеза и вовлечения в реакцию с целью подтверждения механизма реакции?

4. Пять глав обсуждения результатов посвящены реакциям винилазидов, за исключением главы 2.3, в которой без пояснения в качестве партнеров в реакциях с дисульфидами берутся нефункционализированные алкены. Изучались ли аналогичные реакции дисульфидов с винилазидами?

5. Все продукты в главах 2.2, 2.3, 2.4 представлены в виде одного стереоизомера. Чем объясняется высокая стереоселективность данных реакций? Были ли зарегистрированы другие стереоизомеры?

6. Во многих случаях при оптимизации условий реакций видно, что выходы продуктов зависят от типа используемых электродов. Чем объясняется влияние материала электродов на процессы? Можно ли дать рекомендации, какие электроды являются наиболее подходящими для тех или иных реакций?

7. В работе были изучены реакции сульфидов с винилазидами под действием как триацетата марганца, так и CAN. В то же время реакции винилазидов с ксантогенатами были проведены только в присутствии последнего. Исследовались ли реакции винилазидов с ксантогенатами в присутствии триацетата марганца?

Указанные выше замечания и вопросы не снижают благоприятного впечатления от представленной работы, которая, несомненно, вносит большой вклад сразу в несколько разделов органической химии (органический синтез, электрохимия, изучение механизмов реакций).

Результаты диссертационной работы могут быть полезны для сотрудников организаций, работающих в области современной органической химии и электрохимии: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет (г. Санкт-Петербург), Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УРО РАН (г. Екатеринбург), Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (г. Нижний Новгород), Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева (г. Нижний Новгород), Новосибирский государственный университет (г. Новосибирск), Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова (г. Новосибирск), Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Казанский федеральный университет (г. Казань), Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань), Уфимский институт химии УФИЦ РАН (г. Уфа), Институт нефтехимии и катализа РАН (г.

Уфа), Институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск) и других организаций.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Доронина М.М. «Окислительный синтез с образованием связи C–S: реакции стиролов с донорами S-фрагментов с применением электрического тока и солей металлов переменной валентности», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов **соответствует** требованиям ВАК РФ, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а ее автор Доронин Михаил Максимович **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв составлен доктором химических наук (научная специальность 1.4.3. Органическая химия), доцентом, профессором Кафедры органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Ростовским Николаем Витальевичем (e-mail: n.rostovskiy@spbu.ru).

Отзыв обсужден и одобрен на заседании Кафедры органической химии СПбГУ 13.11.2025, № протокола 43/6/6-02-106.

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Профессор с возложением обязанностей
заведующего Кафедрой органической химии
Санкт-Петербургского государственного
университета



Н.В. Ростовский

Подпись Ростовского Николая Витальевича заверяю:



И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова



Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ

Адрес: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9

Телефон: +7 (812) 328-97-01

E-mail: spbu@spbu.ru