

Председателю
диссертационного совета
24.1.092.01,
академику Егорову М.П.

**О согласии ведущей
организации по диссертации**

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» дает согласие на выполнение функций ведущей организации по диссертации

**Зубкова Михаила Олеговича
«Фотохимические превращения производных
4-(меркапто)тетрафторпиридина»**

представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Обсуждение данной диссертационной работы предполагается в лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН.

Зам. директора по научной работе



В.М. Чернов

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертации Зубкова Михаила Олеговича на тему: «Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

Полное и сокращенное наименование организации	Почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Сведения о лице, утвердившем отзыв			Основные работы работников ведущей организации по теме диссертации, опубликованные в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет
		Фамилия Имя Отчество	Ученая степень	Должность	
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ФИЦ КазНЦ РАН	Почтовый адрес: 420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261. Телефон: (843)2319000 Эл. почта: presidium@knc.ru Сайт: https://knc.ru/	Калачев Алексей Алексеевич	Доктор физико-математических наук	Директор	1. Kalinin A.A., Fazleeva G.M., Burganov T.I., Islamova L.N., Dudkina Y.B., Kadyrova A.A., Vakhonina T.A., Khamatgalimov A.R., Mukhtarov A.S., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Balakina M.Y., Bazarov V.V. Indolizine-based chromophores with octatetraene π -bridge and tricyanofurane acceptor: synthesis, photophysical, electrochemical and electro-optic properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2020. V. 386. Art. No. 112125. 2. Khrizanforova V.V., Fayzullin R.R., Musina E.I., Karasik A.A., Budnikova Y.H. Electrochemical and catalytic properties of nickel(ii) complexes with bis(imino)acenaphthene and
		Структурное подразделение, готовящее отзыв			
		лаборатории фосфорорганических лигандов и электрохимического синтеза Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН			
		Сведения о лицах, подготовивших отзыв			
		Карасик Андрей Анатольевич	Доктор химических наук	Главный научный сотрудник	

					<p>diazadiphosphacyclooctane ligands // Mendeleev Communications. 2020. V. 30. № 3. P. 302-304.</p> <p>3. Strel'nik I.D., Musina E.I., Karasik A.A., Sizov V.V., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Kolesnikov I.E. Binuclear gold(I) phosphine alkynyl complexes templated on a flexible cyclic phosphine ligand: synthesis and some features of solid-state luminescence // Inorganic Chemistry. 2020. V. 59. № 1. P. 244-253.</p> <p>4. Musina E.I., Wittmann T.I., Musin L.I., Balueva A.S., Shpagina A.S., Litvinov I.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Lönnecke P., Hey-Hawkins E. Dynamic covalent chemistry approach toward 18-membered P₄N₂macrocycles and their nickel(II) complexes // Journal of Organic Chemistry. 2020. V. 85. № 22. P. 14610-14618</p> <p>5. Kalinin A.A., Islamova L.N., Shmelev A.G., Fazleeva G.M., Fominykh O.D., Dudkina Y.B., Vakhonina T.A., Levitskaya A.I., Sharipova A.V., Mukhtarov A.S., Khamatgalimov A.R., Nizameev I.R., Budnikova Y.H., Balakina M.Y. D-π-A Chromophores with a quinoxaline core in the π-bridge and bulky aryl groups in the acceptor: synthesis, properties, and femtosecond nonlinear optical activity of the chromophore/PMMA guest-host materials //</p>
--	--	--	--	--	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

					<p>Dyes and Pigments. 2021. V. 184. Art. No. 108801.</p> <p>6. Kalinin A.A., Sharipova S.M., Levitskaya A.I., Dudkina Y.B., Burganov T.I., Fominykh O.D., Katsyuba S.A., Budnikova Y.H., Balakina M.Y. D-π-A'-π-A Chromophores with quinoxaline core in the π-electron bridge and charged heterocyclic acceptor moiety: synthesis, DFT calculations, photophysical and electro-chemical properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021. V. 407. Art. No. 113042.</p> <p>7. Strel'nik I.D., Dayanova I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Kolesnikov I.E., Kalinichev A., Shmelev A., Islamov D.R., Lönnecke P., Hey-Hawkins E., Musina E.I., Karasik A.A. Deep-blue emissive copper(I) complexes based on p-thiophenylethyl-substituted cyclic bisphosphines displaying photoinduced structural transformations of the excited states // Inorganic Chemistry. 2022. V. 61. № 42. P. 16596-16606.</p> <p>8. Dolengovski E.L., Gryaznova T.V., Sinyashin O.G., Gavrilova E.L., Kholin K.V., Budnikova Yu.H. Morpholine radical in the electrochemical reaction with quinoline N-oxide // Catalysts. 2023. V. 13. № 9. P. 1279.</p> <p>9. Galimova M.F., Kondrashova S.A., Latypov</p>
--	--	--	--	--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

					Sh.K., Dobrynin A.B., Zueva E.M., Petrova M.M., Kolesnikov I.E., Musin R.R., Musina E.I., Karasik A.A. Cyclometalated platinum(II) complexes with 10-(aryl)phenoarsine ligands: synthesis, structure, and photophysical properties // Organometallics. 2023. V. 42. № 18. P. 2661-2671.
--	--	--	--	--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Заместитель директора по научной работе



В.М. Чернов

МП

“Утверждаю”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук»

чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. Калачев А.А.

августа 2024 года



**Отзыв ведущей организации
на диссертационную работу Зубкова Михаила Олеговича
«Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия**

Актуальность работы. Молекулярные фотокаталитические превращения в органическом синтезе за последнее десятилетие превратились в быстро развивающуюся область исследований. Фотокатализ не только предлагает эффективный способ запуска реакций органического синтеза с использованием возобновляемого солнечного света, но также открывает доступ к ранее недоступным реакциям. Химики-синтетики-органики всегда работают над созданием новых органических реакций, которые можно проводить в экологически безопасных, устойчивых и «зеленых» условиях, черпая вдохновение из фотосинтеза в растениях. В области «зеленой» и устойчивой химии наблюдаются активные усилия по разработке химических процессов, которые считаются экологически безопасными, экономически жизнеспособными и высокоэффективными.

Использование радикальной химии возникло как мощная методология получения частиц с открытой оболочкой с управляемой реакционной способностью, что, в свою очередь, лежит в основе высокоэффективного подхода к быстрому синтезу сложных органических соединений. Фотокатализ – это область, которая широко используется в радикальной химии и считается наиболее чистым и благоприятным подходом среди других способов инициирования радикальных реакций (термолиз, излучение, фотолиз, электролиз и окислительно-восстановительные системы).

Исследования новых типов химической активации в фотокаталитических условиях открывают возможности для проведения ранее неизвестных типов реакций и создания новой синтетической методологии. Поэтому, как справедливо отмечает диссертант, разработка редокс-активных субстратов и источников радикалов является одной из наиболее актуальных задач, стоящих сегодня перед фотокатализом.

Диссертационная работа Зубкова Михаила Олеговича, связанная с фотохимическими превращениями производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, выполнена в **актуальной**, быстро прогрессирующей области науки и является достойным развитием направлений исследований радикальной химии, развивающейся в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

Работа актуальна, поскольку интерес к фотохимическим превращениям, способам введения фторсодержащих фрагментов в различные молекулярные системы связан не только с фундаментальными проблемами химии, исследованиями их методов синтеза и свойств, но, главным образом, с прикладными вопросами – поиском новых биологически активных соединений, лекарственных препаратов, перспективных материалов, в том числе катализаторов и фотокатализаторов. **Актуальность** работы подтверждается высокой активностью исследователей в области фотохимии, фотокатализа. Хотя спрос на новые фотокатализаторы, материалы и фторсодержащие биологически активные молекулы продолжает расти, и данная область исследований остается **высокоактуальной** на протяжении многих лет, использовать производные 4-(меркапто)тетрафторпиридина в качестве редокс-активных субстратов и источников радикалов в фотохимических превращениях предложил именно настоящий диссертант. Данный подход к активации соединений позволил пролить свет на более общий вопрос реакционной способности функциональных групп на основе перфтораренов. Решение данной задачи позволит упростить и удешевить синтез ценных химических соединений, включая биологически активные соединения, агрохимикаты и функциональные материалы.

В последние годы в фотокатализе видимым и синим светом наблюдается резкий рост исследовательской активности, что указывает на то, что использование света определенной длины волны в качестве реагента в сочетании с катализаторами стало привлекательной темой исследований для разработки эффективных и селективных химических превращений.

Научная и практическая значимость. Научно-квалификационная работа Зубкова М.О. связана с установлением реакционной способности функциональных групп на основе перфтораренов, а именно исследованием нового универсального класса предшественников радикалов – производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, поиском путей эффективного фотокаталитического синтеза новых и практически значимых продуктов. Именно бесконечность многообразия возможных структур органических соединений заставляет особенно требовательно относиться к выбору области синтетического поиска, и исследование в этой области может считаться оправданным только при условии четкой формулировки его цели, что блестяще выполнено в данной работе и, в конечном счете, определяет ее **научную значимость**. Цель работы состояла в разработке эффективных и селективных методов фотоактивации производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, поиске новых методов синтеза таких производных, а

также в использовании свободных радикалов, генерируемых из данных производных, для проведения реакций присоединения, замещения и C–H активации.

Полифторарены известны давно, но чаще всего их используют в качестве фторированных строительных блоков для синтеза ароматических соединений. В то же время, благодаря своеобразному эффекту фтора, они могут обладать уникальными свойствами, обеспечивающими применение в различных областях – от синтеза до материаловедения. В настоящей диссертационной работе продемонстрированы достижения радикальной химии полифтораренов, ставшие возможными, главным образом, с появлением фотокатализа. Обсуждаются использование фторарильных фрагментов в качестве активирующих групп и агентов переноса атома водорода, показана способность фтораренов служить катализаторами. Справедливо отмечается, что важнейшим свойством полифтораренов является их способность облегчать одноэлектронное восстановление связей. Однако до сих пор данная стратегия не была распространена на связи с участием атома углерода. Кроме того, недостаточно исследованы эффекты, связанные с наличием в перфторированном фрагменте серасодержащих заместителей. В частности, это касается реакций, протекающих через НАТ-стадию или атаку радикалов по ароматическому кольцу. В настоящей работе впервые показана способность перфторарильных фрагментов обеспечивать активацию связи C–S.

Существующие на сегодняшний день предшественники радикалов, приводящие к образованию радикалов в результате разрыва связи C–S (сульфурилхлориды, сульфониевые соли), обычно используются для генерации фторалкильных радикалов (таких как трифторметил), но не алкильных радикалов (таких как циклогексил). Предложенные в настоящей работе Зубкова М.О. сульфиды благодаря акцепторному эффекту фрагмента перфторпиридина активны в случае как фторалкильных заместителей, так и неактивированных алкильных заместителей. Таким образом, исследован новый универсальный класс предшественников алкильных радикалов, что также свидетельствует о высокой **научной значимости** работы.

Исследуемые сульфиды в условиях фоторедокс-катализа в видимом свете были вовлечены в различные процессы, приводящие к образованию связи C–S. В реакцию вступают силиловые эфиры енолов, акцепторы Михаэля, алкенил трифторбораты и гетероциклические арены. Также соответствующие фторалкил-замещенные сульфиды были введены в реакции дифункционализации неактивированных алкенов.

Уникальные свойства производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина были продемонстрированы на примере реакций синтеза соответствующих алкильных производных. Показано, что соответствующий дисульфид является селективным активатором C–H связи алканов. Диссертант удачно продемонстрировал эффективность данного дисульфида в качестве ловушки радикалов в реакции фотокаталитического тиолирования карбоновых кислот, протекающего с декарбоксилированием.

Зубковым М.О. предложен метод дефункционализации исследуемых сульфидов с образованием свободных тиолов в присутствии боранов. Показано, что реакция про-

текает через атаку борильного радикала по перфторарильному фрагменту и имеет цепной характер. Кроме того, возможность атаки алкильных радикалов по перфторарильному фрагменту была показана на примере реакции функционализации алкенов, протекающей через миграцию перфторарильного фрагмента.

Описанные процессы имеют не только синтетическую ценность, продемонстрированную, в том числе, в реакциях с биологически активными субстратами, но также иллюстрируют различные фундаментальные аспекты фотохимических превращений производных перфтораренов, имеют **практическую значимость**.

Безусловно, всесторонние исследования уникальных свойств производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина дают ценную информацию для химиков-синтетиков и для тех, кто занимается проблемами фторной химии и радикальными реакциями, поиском новых путей активации и функционализации C–H связей.

Структура диссертационной работы и ее содержание. Диссертационное исследование включает в себя введение, обзор литературы на тему «Радикальные реакции, обусловленные влиянием полифторарильного фрагмента», обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы. Библиографический список включает 263 источника. Работа изложена на 197 страницах печатного текста, включая 126 схем и 7 таблиц.

Работа построена традиционно. Во введении обоснованы актуальность, научная и практическая значимость темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы. Рассмотрению результатов, полученных непосредственно автором, предшествует литературный обзор, который обобщает накопленный материал в области радикальных реакций, обусловленных влиянием полифторарильного фрагмента, рассматривает полифторарены как источники арильных радикалов, как акцепторы радикалов, как вспомогательные фрагменты, как НАТ-реагенты, полифторарены как катализаторы и инициаторы.

Диссертационная работа Зубкова М.О. очень хорошо построена методически. Обсуждение результатов разбито на четыре блока, которые соответствуют четырем фундаментальным аспектам изучаемых радикальных превращений производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Первая часть посвящена процессам одноэлектронного восстановления исследуемых сульфидов. Вторая часть – обратному процессу, протекающему при взаимодействии радикала и тиолят-аниона. Третья часть посвящена реакциям гомолитического замещения у атома серы в соответствующем дисульфиде. В четвертой части изучены случаи атаки радикалов по ароматическому кольцу исследуемых сульфидов.

Экспериментальная часть, кроме общей части описания методов и оборудования, включает разделы, соответствующие разделам обсуждения результатов, содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам.

Зубков М.О. провел трудоемкое поисковое исследование по радикальным реакциям, активируемым полифторарильными фрагментами с участием фотокатализа и не только. Диссертант обнаружил возможность активации фторалкилированных производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в условиях фоторедокс-катализа. Предложен механизм протон-связанного переноса электрона для реакции β,β -гемдифторстирола и 4-(меркапто)тетрафторпиридина с генерацией радикалов.

Впервые было продемонстрировано, что реакция фторалкильных сульфидов с еноловыми эфирами сильно зависит от условий – и растворителя, и фотокатализатора, и добавок. Условия каждой реакции были оптимизированы, многие процессы затем легко масштабируются.

Важным достижением можно считать демонстрацию возможности C–H функционализации в различных радикальных ловушках типа изохинолина и кофеина в присутствии алкилсульфидов в условиях фоторедокс-катализа. Причем в случае трудностей, например, когда некоторые радикальные ловушки, такие как α -трифторметилстиролы, оказались неэффективны в реакциях с исследуемыми сульфидами, диссертант предлагает пути преодоления проблемы, например, в последнем случае сульфиды были окислены до соответствующих сульфонов, которые более реакционноспособны, легче восстанавливаются, и поэтому для них можно использовать более слабые цианоареновые катализаторы. В результате реакция сульфонов с α -трифторметилстиролами успешно реализована и оптимизирована.

Особенно следует отметить результаты по демонстрации уникальной активности производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях фотокаталитического восстановления с образованием алкильных радикалов и тиолят-аниона. Подобная реакционная способность не характерна даже для их ближайших аналогов, таких как перфторфенилалкилсульфиды. Образующиеся алкильные радикалы успешно вступают в реакции образования C–C связи с различными радикальными ловушками.

Автор обнаружил возможность дифункционализации алкенов при помощи производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, провел теоретический расчет стадии рекомбинации алкильных радикалов и тиолят-анионов, таким образом продемонстрировав уникальную способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина вступать в реакции не только разрыва, но и образования связи C–S. Ключевая роль в данном процессе отводится редкой стадии рекомбинации алкильного радикала и аниона.

Автору постоянно предстояло преодолевать трудности при достижении поставленных целей, а именно искать способы избегания или подавления нежелательных реакций, и достигнутые результаты смело можно назвать большим успехом талантливого синтетика. Эффективные и удачные синтетические подходы автора позволили получить производные 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях соответствующего дисульфида, осуществить реакцию тиолирования алканов. Оказалось, что, заменив в методике тиолирования фторированный дисульфид на фенилдисульфид, можно эф-

эффективно декарбоксилировать карбоновые кислоты. В данных условиях гемфиброзил и урсодезоксихолевая кислота были дефункционализованы с высокими выходами.

Важно, что разработанные методики синтеза надежны и легко масштабируемы.

Принципиально важным результатом следует считать установление закономерностей реакционной способности перфторпиридиндисульфида как эффективного и селективного акцептора радикалов. Показано, что влияние перфторарильного фрагмента кардинально меняет его реакционную способность. Поэтому данные наблюдения вносят большой вклад в понимание реакционной способности тиолов и дисульфидов в радикальных процессах, а также в методологию синтеза производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие реакции присоединения-функционализации как C–H связей, так и ненасыщенных соединений с различными заместителями, перспективными для создания лекарственных кандидатов и других биологически активных соединений.

Обобщая достигнутые автором результаты, следует отметить, что основными достижениями этой трудоемкой гигантской работы являются следующие:

1. Показано, что соединения, содержащие фрагмент 4-(меркапто)тетрафторпиридина, являются удобными предшественниками для генерирования алкильных и фторалкильных радикалов за счет разрыва связи C–S. Получаемые таким образом радикалы были вовлечены в реакции с различными радикальными ловушками – донорными и акцепторными алкенами, нитронами, гетероароматическими соединениями.

2. Разработан метод дифункционализации неактивированных алкенов с участием производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Реакция проводится в фотокаталитических условиях и включает перенос двух фрагментов из исходного сульфида по двойной связи алкена. Таким образом была исследована реакционная способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях образования связи C–S.

3. Продемонстрирована уникальная активность тетрафторпиридиндисульфида в реакциях перехвата алкильных радикалов в присутствии тиолов. Данная реакционная способность была использована для разработки реакций синтеза производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина из неактивированных алканов и карбоновых кислот, протекающих при облучении видимым светом.

4. Разработаны условия селективного деарилирования алкильных производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина с образованием свободных тиолов. Реакция протекает по цепному механизму и инициируется дисульфидами при облучении видимым светом. Данный подход был использован для двухстадийного синтеза тиолов и их производных из алкенов, алканов и карбоновых кислот.

5. На примере реакции фторалкилирования алкена, содержащего фрагмент 4-(меркапто)тетрафторпиридина, была продемонстрирована особая склонность перфто-

рарильных фрагментов к радикальной миграции. Этот и другие эффекты атомов фтора, обуславливающих необычную реакционную способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина, были также подкреплены данными квантово-химических расчетов.

Несомненным достоинством работы является широкий охват различных типов субстратов, вовлеченных в фотохимические превращения, что позволило провести системный анализ влияния как структуры и природы реагентов, так и фотокатализаторов и других важных добавок на селективность процесса, выходы ценных продуктов.

Достоверность. Несомненным достоинством работы является широкое использование автором комплекса современных методов исследования – физико-химических, в том числе спектральных (ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{19}F , масс-спектроскопия высокого разрешения (HRMS), рентгеноструктурный анализ и элементного анализ). Квантово-химические расчеты были реализованы в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием программных пакетов Gaussian09 и Gaussian16. И, конечно же, для фотохимических превращений использовали светодиоды Nontiey с варьируемой мощностью. Полученные данные служат подтверждением достоверности сделанных в работе выводов.

Оценивая в целом блестящую диссертационную работу Зубкова М.О., следует отметить, что она вносит заметный вклад в развитие представлений о радикальных превращениях в условиях фотохимии, и, главное, создан новый универсальный класс предшественников алкильных и фторалкильных радикалов. Предложенные в настоящей работе сульфиды благодаря акцепторному эффекту фрагмента перфторпиридина активны в случае как фторалкильных заместителей, так и неактивированных алкильных заместителей.

В качестве замечаний можно отметить следующее:

1. Как объяснить, почему «Тем не менее некоторые радикальные ловушки, такие как α -трифторметилстиролы, оказались неэффективны в реакциях с исследуемыми сульфидами» (стр. 9 автореферата)?

2. Странное заключение: «Для преодоления этой проблемы нами было принято решение окислить данные сульфиды до соответствующих сульфонов с целью еще сильнее повысить их восстановительный потенциал». Может быть понизить? Сульфоны восстанавливаются легче, потенциал восстановления их ниже, меньше.

3. В обсуждении потенциалов есть противоречия как по смыслу, так и различия в текстах автореферата и диссертации. Например, противоречие на стр. 10 автореферата: «Согласно данным циклической вольтамперометрии, для данных сульфонов действительно характерны более высокие восстановительные потенциалы. В среднем, наблюдается **уменьшение потенциала** приблизительно на 0,5 В (Схема 15 автореферата)». Если происходит уменьшение потенциала, что верно, то это означает не «более высокие», а более низкие потенциалы. В то же время на стр.76 диссертации говорится: «Согласно данным циклической вольтамперометрии для данных сульфонов

действительно характерны более высокие восстановительные потенциалы. В среднем, наблюдается **увеличение потенциала** приблизительно на 0,5 В (Схема 97)». Следует более точно описывать тенденции изменений потенциалов, поскольку именно на их основе в основном строится логика выбора радикальных прекурсоров.

4. Стр.12 автореферата: «Такие значения позволяют предположить, что подобные стадии образования связи C–S могут протекать и на практике в реальных фотокаталитических системах». Но здесь речь идет не об образовании, а о фрагментации анион-радикала до алкильного радикала и тиолят-аниона. Потеряна логика. Образование связи C–S не вытекает из вышесказанного и не является «подобной стадией».

5. Стр.9 диссертации: «... введение атомов фтора повышает восстановительные потенциалы полифтораренов (например, $E_{\text{red}} = -2,12$ В отн. SCE для пентафторпиридина [59]). Поскольку идет сравнение с неактивированными фторбензолами ($E_{\text{red}} = -2,97$ В отн. SCE для фторбензола), то введение атомов фтора понижает восстановительные потенциалы.

6. Стр.74 диссертации: «Это также согласуется с заметным уменьшением потенциала восстановления данного сульфида ($-2,05$ В отн. SCE в DMSO для CuSC_6F_5) по сравнению с производным перфторпиридина ($-1,84$ В отн. SCE в DMSO для CuSPyF)». Ошибка: перфторфенильный аналог сульфида 94.1 восстанавливается труднее, чем производное перфторпиридина, то есть наблюдается увеличение потенциала восстановления сульфида 94.1.

7. В тексте диссертации не так много опечаток и стилистических ошибок, как иногда бывает, но, тем не менее, они встречаются, например, « $-1,36$ В против SCE (следует писать «относительно» вместо «против» при указании электрода сравнения). Поскольку диссертация выполнена на русском языке, было бы разумно заменить английские слова и аббревиатуры на русские – вместо SCE использовать НКЭ (насыщенный каломельный электрод), ДМСО вместо DMSO и т.д.

8. Во многих обсуждаемых превращениях участвуют соединения цинка: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, цинковая пыль. Какова их роль? Где-то предполагается, что роль данной добавки заключается в гашении образующегося в реакции силилированного тиола (стр. 69), где-то предполагается образование из сульфона цинкорганического реагента (стр. 79), но доказательств нет, а влияние цинка существенно в большинстве превращений. Были ли попытки выделить и охарактеризовать цинковые интермедиаты превращений, если они есть?

9. Некоторые фразы вызывают вопросы, например, обоснование выбора наиболее оптимальной активирующей группы (стр. 4 автореферата и стр. 65 диссертации): «...нитропроизводные также проявляют **ненужную** активность в фотокаталитических реакциях» Однако, активация производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в условиях фоторедокс-катализа как раз и требуется, в чем разница между нужной и ненужной активностью?

10. «Для выбора наиболее оптимальной активирующей группы мы провели предварительный скрининг с помощью квантово-химических расчетов в рамках метода теории функционала плотности (DFT)». А почему не определили экспериментально потенциалы восстановления трифторметил- и метилзамещенных арилсульфидов? Их не было в наличии? И соответствует ли расчет реальным цифрам? Проводилась ли экспериментальная проверка этих потенциалов хотя бы точно?

Необходимо отметить, что замечания носят лишь частный характер и несколько не умаляют общих достоинств данной работы.

Автореферат в общем правильно отражает основное содержание диссертации, которая, в свою очередь, полностью опубликована в 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, причем в ведущих мировых журналах в предметной области (Chem. Sci., Chem. Commun., Angew. Chem. Int. Ed., Ж. Орг. Хим., Org. Lett. (2 статьи), ChemCatChem, Chem. Soc. Rev.). Уровень журналов, в которых опубликованы результаты диссертационной работы Зубкова М.О., чрезвычайно высок и лишний раз подчеркивает выдающийся характер обсуждаемых достижений автора.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые структуры и их превращения, в первую очередь при C–N функционализации. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

Содержание диссертации Зубкова Михаила Олеговича полностью соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия в пунктах: 1. Выделение и очистка новых соединений. 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Полученные результаты диссертационной работы Зубкова М.О. представляют несомненный интерес для коллективов, работающих в области органической химии и фотокатализа: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Химический факультет), Институт элементоорганических соединений химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Уфимский институт химии Уфимского ФИЦ РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН и др.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Зубкова М.О соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой сте-

пени кандидата наук, в том числе критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, а ее автор заслуживает присуждения ему исковой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на объединенном научном семинаре лаборатории фосфорорганических лигандов и лаборатории электрохимического синтеза ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», протокол № 1 от 19 августа 2024 года.

Главный научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов
ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН
член-корреспондент РАН, доктор химических наук
(02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор



Андрей Анатольевич Карасик

19 августа 2024

Согласен на обработку моих персональных данных.

Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», 420088, Российская Федерация, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.

тел. +7 (843) 273-93-65

e-mail: karasik@iopc.ru