

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям органического синтеза, фотохимических подходов в органической химии, гетерогенного фотокатализа на полупроводниковых катализаторах, исследования механизмов реакций с участием радикальных частиц.

На автореферат поступило 3 положительных отзыва: от к.х.н. А.А. Фесты (старший преподаватель Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», кафедра органической химии факультета физико-математических и естественных наук), к.х.н. А.С. Абея (доцент, старший научный сотрудник НИЛ элементоорганических соединений (Химический факультет) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»), д.х.н. И.А. Утеповой (Профессор кафедры органической и биомолекулярной химии Химико-технологического института, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (УрФУ)).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, а также имеются вопросы о механизмах и условиях реакций.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии №2), д.х.н. Г.А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений № 19), к.х.н. В.А. Виль (заведующий лабораторией химии промышленно полезных продуктов №7), д.х.н. Л.Л. Ферштат (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19), акад. РАН Терентьев (заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций №13).

Соискатель имеет **46 опубликованных работ**, в том числе **22 работы** по теме диссертации: **10 статей в рецензируемых научных изданиях** и **12 тезисов докладов** на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Krylov I. B. Mixed hetero-/homogeneous TiO_2 /*N*-hydroxyimide photocatalysis in visible-light-induced controllable benzylic oxidation by molecular oxygen/ Krylov I. B., **Lopat'eva E.R.**, Subbotina I. R., Nikishin G. I., Bing Yu, Terent'ev A. O. //Chinese Journal of Catalysis. – **2021**. – Т. 42. – №. 10. – С. 1700-1711.

2. **Lopat'eva E. R.** Oxidative C–O Coupling: Radical and Ionic Pathways of Reaction in $\text{Bu}_4\text{NI}/t\text{-BuOOH}$ System/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Kuzmin I. V., Suchkov S. V., Terent'ev A. O. //Doklady Chemistry. – **2022**. – Т. 504. – №. 1. – С. 67-73.

3. **Lopat'eva E. R.** Redox-active molecules as organocatalysts for selective oxidative transformations—an unperceived organocatalysis field/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Lapshin D. A., Terent'ev A. O. //Beilstein Journal of Organic Chemistry. – **2022**. – Т. 18. – №. 1. – С. 1672-1695.

4. **Lopat'eva E. R.** Heterogeneous Photocatalysis as a Potent Tool for Organic Synthesis: Cross-Dehydrogenative C–C Coupling of *N*-Heterocycles with Ethers Employing TiO_2 /*N*-Hydroxyphthalimide System under Visible Light/ **Lopat'eva E.R.**, Krylov I.B., Segida O.O., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. //Molecules. – **2023**. – Т. 28. – №. 3. – С. 934.

5. **Lopat'eva E. R.** Free Radicals in the Queue: Selective Successive Addition of Azide and *N*-Oxyl Radicals to Alkenes/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Paveliev S. A., Emtsov D. A., Kostyagina V. A., Korlyukov A. A., Terent'ev A. O. //The Journal of Organic Chemistry. – **2023**. – Т. 88. – №. 18. – С. 13225.

6. **Lopat'eva E. R.** *t*-BuOOH/ TiO_2 Photocatalytic System as a Convenient Peroxyl Radical Source at Room Temperature under Visible Light and Its

Application for the CH-Peroxidation of Barbituric Acids/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Terent'ev A. O. //Catalysts. – **2023**. – T. 13. – №. 9. – C. 1306.

7. **Lopat'eva E. R.** Re-Examination of Self-Decay Chemistry of Phthalimide-*N*-oxyl Redox-Organocatalyst for Free-Radical CH-Functionalization-Puzzle Begins to Come Together/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Subbotina I. R., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. //ChemCatChem. – **2024**. – T. 16. – №. 20. – C. e202400793.

8. Subbotina I. R. Operando FT-IR spectroscopy as a useful tool for elucidating the fate of phthalimide-*N*-oxyl catalytically active species/ Subbotina, I. R., **Lopat'eva, E. R.**, Krylov, I., Terent'ev, A. O. //New Journal of Chemistry. – **2024**. – T. 48. – №. 43. – C. 18392-18402.

9. **Lopat'eva E. R.** *N*-Oxyl Radicals in Oxidative C–O Coupling: Free-Radical Hydrogen Substitution and Addition to C=C Bonds/ **Lopat'eva E. R.**, Krylov I. B., Yu Bing, Terent'ev A. O. //Asian Journal Of Organic Chemistry. – **2024**. C. e202400503.

10. **Lopat'eva E. R.** *N*-Hydroxyphthalimide/TiO₂ Catalyzed Addition of Ethers, Alkylarenes and Aldehydes to Azodicarboxylates under Visible Light/ Lopat'eva, E. R., Krylov, I., Terent'ev, A. O. //Chemistry – A European Journal. – **2025**

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработана фотокаталитическая система *N*-гидроксифталиимид (NHPI)/TiO₂ для проведения реакций селективной СН-функционализации и окислительного сочетания при облучении видимым светом.

Продемонстрирована эффективность системы NHPI/TiO₂ для генерации углерод-центрированных радикалов из простых эфиров, алкиларенов и альдегидов при комнатной температуре при облучении синим светом. Эти радикалы были успешно введены в реакцию присоединения к азодикарбоксилатам.

Осуществлено СН-пероксидирование барбитуровых кислот при облучении синим светом в системе $t\text{-BuOOH/TiO}_2$.

Разработан метод окислительного сочетания простых эфиров с π -дефицитными N -гетероциклами с использованием системы $\text{NHPI}/t\text{-BuOOH/TiO}_2$.

Реализована региоселективная дифункционализация алкенов с использованием двух различных реакционноспособных радикалов, азидных и N -оксильных, каждый из которых способен присоединяться к двойным связям $\text{C}=\text{C}$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито направление совмещенного гетерогенного фотокатализа и гомогенного органокатализа в системе NHPI/TiO_2 . **Продемонстрировано**, что под действием видимого света на поверхности TiO_2 образуются каталитически активные фталимид- N -оксильные радикалы, которые способны переходить в раствор и участвовать в радикальных цепных процессах. В результате этого на один поглощенный фотокатализатором фотон может приходиться несколько молекул продукта, за счет чего достигается высокая эффективность фотокатализа. Наличие и гетерогенного фотокатализатора, и органокатализатора позволяет регулировать селективность получения различных продуктов путем изменения соотношения компонентов фотокаталитической системы.

Определено, что органические гидропероксиды разлагаются на TiO_2 при воздействии синего света, что было использовано для генерирования соответствующих пероксильных радикалов в мягких условиях.

При помощи комплекса физико-химических методов анализа, включающих ИК, ЯМР и ЭПР мониторинг, **установлены** основные параметры, влияющие на стабильность фталимид- N -оксильного радикала: концентрация радикала, соотношение реагентов, кислотно-основные свойства среды, наличие следов воды и образование оксидов азота.

Установлено, что фталимид-*N*-оксильный радикал претерпевает превращения по двум различным путям: в высоких концентрациях, особенно в присутствии оснований, он превращается в бис(фталимидил)фталат, а в низких концентрациях и в сильноокислых средах окисление среды приводит к регенерации *N*-гидроксифталимида.

Показано, что реакции окислительного сочетания алкиларенов и арилкетонов с *N*-гидроксифталимидом, обычно протекающие по радикальному механизму через образование фталимид-*N*-оксильного радикала, в системе *t*-BuOOH/Bu₄NI в диметилацетамиде проходят по ионному механизму, что позволяет синтезировать продукты с другой хемоселективностью.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- ЭПР-спектроскопия;
- ИК-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Показано применение системы *N*-гидроксифталимид/TiO₂ для проведения реакций аэробного окисления алкиларенов, реакции окислительного сочетания простых эфиров с π -дефицитными гетероциклами и присоединения простых эфиров, алкиларенов и альдегидов к азодикарбоксилатам.

Осуществлено региоселективное присоединение азидных и *N*-оксильных радикалов к алкенам. Продемонстрировано масштабирование предложенной методики и проведены синтетические превращения продуктов, приводящие к

ценным *O*-замещенным гидроксиламинам, трудно достижимым другими методами.

Исследования свойств и стабильности фталимид-*N*-оксильного радикала могут быть полезны для разработки новых, более стабильных катализаторов на основе *N*-оксильных радикалов для процессов жидкофазного окисления углеводородов, что имеет несомненную практическую значимость.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов был **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , 2D-корреляционная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ. Использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных не противоречит литературным данным по химии фталимид-*N*-оксильного радикала, алкенов, простых эфиров, *N*-содержащих π -дефицитных гетероциклов, альдегидов и азодикарбоксилатов.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планировании и выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении и очистке образующихся соединений. Соискатель принимала непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывала и интерпретировала полученные результаты. Соискатель осуществляла апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно созданы новые подходы к генерации N -, O - и N,O -центрированных радикалов, на основе которых разработаны селективные процессы СН-окисления, окислительного сочетания и дифункционализации $C=C$ связей.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), и диссертационный совет принял решение присудить Лопатьевой Елене Романовне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.3 — органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Научный руководитель ИОХ РАН,

академик РАН

М.П. Егоров

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Гагиева

Подписи М.П. Егорова и Г.А. Гагиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

04 июня 2025 г.

