

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 25.10.2023 г. № 27

О присуждении Шлапакову Никите Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фоторедокс-каталитические системы для стерео- регио- и хемоселективного образования связи  $C(sp^2)-S$ » по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 26 июля 2023 г., протокол № 21 диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Шлапаков Никита Сергеевич 1995 года рождения, в 2019 году окончил химический факультет, кафедра фундаментальных проблем химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», диплом № ААМ 2700312, регистрационный номер 04п-0177-11w. Прошел обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 05.09.2019 года по 05.09.2023 года. Выдан диплом об окончании аспирантуры за № 107705 0001512. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), информатике (хорошо) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ИОХ РАН.



**Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель** — доктор химических наук, академик РАН, заведующий лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ИОХ РАН Анаников Валентин Павлович.

**Официальные оппоненты:**

Федюшкин Игорь Леонидович, д.х.н., академик РАН, профессор, директор Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук (ИМХ РАН, Нижний Новгород);

Антипин Игорь Сергеевич, д.х.н., член-корр. РАН, профессор кафедры органической и медицинской химии Института органической химии им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН» в своем **положительном заключении**, подписанном Трифоновым Александром Анатольевичем (д.х.н., ИО директора Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) указала, что диссертационная работа Н.С. Шлапакова по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного 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 ее автор, Шлапаков Никита Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к области развития методологий радикальной химии и металлокомплексного катализа.

**На автореферат поступило 4 положительных отзыва:** от д.х.н. Д.С. Перекалина (заведующий лабораторией функционализированных элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН), от д.х.н. И.В. Тайдакова (ведущий научный сотрудник отдела люминесценции им. С.И. Вавилова ФИАН), от д.х.н., профессора В.П. Боярского (профессор кафедры физической



органической химии Института химии СПбГУ), от к.х.н. В.Л. Юрпалова (старший научный сотрудник отдела материаловедения и физико-химических методов исследования ЦНХТ ИК СО РАН).

Д.х.н. Д.С. Перекалинн отметил: «Работа прекрасна и не имеет никаких существенных недостатков. Можно сделать лишь небольшое замечание, что автореферат местами перегружен второстепенными экспериментальными деталями, такими как большие таблицы оптимизации или фразы «реакционную смесь дегазировали трижды на вакуумной линии и заполнили N<sub>2</sub>.» (стр. 19). Вместо этих деталей можно было бы уделить место более концептуальным вопросам – например, объяснить читателю почему при присоединении арилтиолов к фенилацетилену в присутствии tBuOK образуется цис-изомер винил-сульфида, а в присутствии пиридина и фотокатализатора – транс-изомер (Схема 1, стр. 4).»

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, наличию опечаток. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н., профессор А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металло-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), д.х.н. Д.С. Перекалин (заведующий лабораторией функционализированных элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН), д.х.н., профессор РАН К.П. Брыляков (заведующий лабораторией селективного окислительного катализа № 36 ИОХ РАН), д.х.н. И.В. Свитанько (заведующий лабораторией молекулярного моделирования и направленного синтеза № 44).

Соискатель имеет **8 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **4 статьи в рецензируемых журналах** и **4 тезиса докладов на научных конференциях**.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

- 1) Zalesskiy S., Shlapakov N., Ananikov V. P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction // Chem. Sci. – 2016. – V. 7. – P. 6740-6745.

- 2) **Shlapakov N.**, Burykina J., Gordeev E., König B., Ananikov V. P. Selectivity control in thiol-yne click reactions via visible light induced associative electron upconversion // Chem. Sci. – 2020. – V. 37. – P. 10061-10070.
- 3) Burykina J., Kobelev A., **Shlapakov N.**, Kostyukovich A., Fakhrutdinov A., König B., Ananikov V. P. Intermolecular Photocatalytic Chemo-, Stereo- and Regioselective Thiol-Yne-Ene Coupling Reaction // Angew. Chem. Int. Ed. – 2022. – V. 61. – P. e202116888.
- 4) Ghosh I., **Shlapakov N.**, Karl T., Düker J., Nikitin M., Burykina J., Ananikov V. P., König B. General cross-coupling reactions with adaptive dynamic homogeneous catalysis // Nature – 2023 – V. 619. – P. 87-93.

### ПОСТАНОВИЛИ:

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**Созданы** эффективные фоторедокс-каталитические методы гидротииолирования алкинов по правилу Марковникова, межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания и никель-катализируемого кросс-сочетания тиолов с арилгалогенидами, протекающие без использования сложных лигандов, оснований и соединений благородных металлов.

**Разработаны** эффективные фотокаталитические методы получения соединений, содержащих связь C(sp<sup>2</sup>)-S.

**Выявлены** ключевые факторы, влияющие на хемо-, регио- и стереоселективность реакции фотокаталитического гидротииолирования алкинов и реакции тиол-ин-ен сочетания.

**Установлено**, что главную роль в переключении селективности в сторону α-винилсульфидов играет образование реакционноспособного π-анион-радикала.

**Изучены** механизмы протекающих фотокаталитических реакций и, прежде всего, обуславливающие создание связи C(sp<sup>2</sup>)-S.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

**Обнаружена** зависимость регио- и стереоселективности реакции гидротииолирования алкинов от силы основания, используемого в синтезе.



**Выявлена** роль полярности растворителя в тонкой настройке радикальных фотокаталитических каскадных реакций, инициируемых присоединением тиильного радикала к алкину.

**Установлено**, что для проведения металлофоторедокс-каталитической реакции кросс-сочетания тиолов и арилгалогенидов в присутствии солей никеля не требуется использование лигандов и оснований.

**Показано**, что при подавлении побочной радикальной цепи, приводящей к анти-Марковниковским продуктам гидротиолирования алкинов, открываются возможности для проведения новых, неизученных ранее реакций, таких как межмолекулярное тиол-ин-ен сочетание.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- рентгеноструктурный анализ
- методы молекулярного моделирования
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

**Разработаны** препаративные безметаллические фотокаталитические методики синтеза  $\alpha$ -винилсульфидов и реакции межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания.

**Получен** новый класс органических соединений: 1-ен-1,4-дисульфиды, которые являются удобными и устойчивыми при хранении прекурсорами полифункционализированных диенов.

**Показано**, что метод масс-спектрометрии высокого разрешения с ионизацией электрораспылением отлично подходит для изучения механизмов фотокаталитических превращений.

**Разработана** уникальная методика металлофоторедокс-каталитического кросс-сочетания тиолов и арилгалогенидов в присутствии солей двухвалентного никеля и без участия лигандов и оснований.

**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 **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография и рентгеноструктурный анализ. Используются 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 согласуется с литературными данными по процессам, родственными обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

**Личный вклад соискателя** состоит в выборе темы, поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планированию и выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял 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 разработка эффективных фотокаталитических реакций для создания связи C(sp<sup>2</sup>)-S. 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 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, и диссертационный совет принял решение присудить Шлапакову Никите Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.



При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 16 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 15, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней – 1.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН

д.х.н., член-корр. РАН



А.Д. Дильман

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.



Г.А. Газиева

25 октября 2023 г.