

**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 18.09.2024 г. № 31

О присуждении Зубкову Михаилу Олеговичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 18 июня 2024 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 Зубков Михаил Олегович 1996 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по направлению подготовки 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, диплом специалиста № 107731 0177334, регистрационный номер 1132. Прошёл обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 10 сентября 2020 года по 10 сентября 2024 года, выдана справка об обучении № 04 от 30 мая 2024 года. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), информатике (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории функциональных органических соединений №8 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН в Лаборатории функциональных органических соединений №8; **научный руководитель** — доктор химических

наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией функциональных органических соединений №8 ИОХ РАН — Дильман Александр Давидович.

Официальные оппоненты:

Новиков Михаил Сергеевич (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»);

Магдесиева Татьяна Владимировна (доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КазНЦ РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Карасиком Андреем Анатольевичем (член-корреспондент РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН) указала, что диссертационная работа М.О. Зубкова по актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости безусловно удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями в Постановлениях Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426; 26.10.2023 г. № 1786), а ее автор, Зубков Михаил Олегович, 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 областям методологии органического синтеза, фотокаталитиза, фторорганической и радикальной химии.

На автореферат поступило 2 положительных отзыва: от д.х.н., чл.-корр. РАН В.И. Салоутина (профессор, главный научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН (ИОС УрО РАН)), от д.х.н. В.В. Бурмистрова (доцент, заведующий кафедрой «Органическая химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера и сводятся к неполноте описания параметров реакций, а также стилистическим особенностям оформления автореферата. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2 ИОХ РАН), д.х.н., проф. А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9 ИОХ РАН), чл.-корр. РАН А.О. Терентьев (директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций № 13 ИОХ РАН), чл.-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова №11 ИОХ РАН), к.х.н. Р.Ф. Саликов (с.н.с. лаборатории химии diaзосоединений №6 ИОХ РАН), к.х.н. Н.С. Шлапаков (н.с. лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов №30 ИОХ РАН), к.х.н. В.О. Смирнов (н.с. лаборатории функциональных элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН), асп. М.М. Доронин (инж.-иссл. лаборатории направленной функционализации органических молекулярных систем №33 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **16 публикаций**, в том числе **14 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **8 статей в рецензируемых журналах** и **6 тезисов докладов на научных конференциях**.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Zubkov, M. O. A novel photoredox-active group for the generation of fluorinated radicals from difluorostyrenes / M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, V. V. Levin, V.

- A. Kokorekin, A. A. Korlyukov, J. Hu, A. D. Dilman // *Chem. Sci.* – 2020 – Т. 11. – С. 737-741.
2. Kosobokov, M. D. Fluoroalkyl sulfides as photoredox-active coupling reagents for alkene difunctionalization / M. D. Kosobokov, M. O. Zubkov, V. V. Levin, V. A. Kokorekin, A. D. Dilman // *Chem. Commun.* – 2020 – Т. 56. – С. 9453–9456.
 3. Panferova, L. I. Using the thiyl radical for aliphatic hydrogen-atom transfer: thiolation of unactivated C-H Bonds / L. I. Panferova, M. O. Zubkov, V. A. Kokorekin, V. V. Levin, A. D. Dilman // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021 – Т. 60. – С. 2849–2854.
 4. Зубков, М. О. Радикальная функционализация гем-дифторалкенов / М. О. Зубков, М. Д. Кособоков, А. Д. Дильман // *Ж. Орг. Хим.* – 2021 – Т. 57 – С. 907–928.
 5. Zubkov, M. O. Photocatalyzed decarboxylative thiolation of carboxylic acids enabled by fluorinated disulfide / M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, V. V. Levin, A. D. Dilman // *Org. Lett.* – 2022 – Т. 24. – С. 2354–2358.
 6. Panferova, L. I. Light-promoted dearylation of perfluorinated aryl sulfides with N-heterocyclic carbene–borane / L. I. Panferova, M. O. Zubkov, M. D. Kosobokov, A. D. Dilman // *Org. Lett.* – 2022 – Т. 24. – С. 8559–8563.
 7. Savchenko, A. G. Sulfones bearing perfluorinated pyridine group: synthesis and photocatalytic reaction with α -(trifluoromethyl)styrenes / A. G. Savchenko, M. O. Zubkov, V. A. Kokorekin, J. Hu, A. D. Dilman // *ChemCatChem* – 2023 – Т. 15. – С. e202300505.
 8. Zubkov, M. O. Radical reactions enabled by polyfluoroaryl fragments: photocatalysis and beyond / M. O. Zubkov, A. D. Dilman // *Chem. Soc. Rev.* – 2024 – Т. 53. – С. 4741–4785.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Показано, что наличие в молекуле фрагмента 4-(меркапто)тетрафторпиридина принципиальным образом влияет на окислительно-восстановительные свойства соответствующих сульфидов и их реакционную способность в условиях фотокаталитических превращений. Синтезированы различные производные

4-(меркапто)тетрафторпиридина с алкильными и фторалкильными заместителями, изучены особенности их строения и химические свойства.

На основе реакций производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина **разработаны** универсальные методы фотокалитического фторалкилирования различных непредельных соединений – еноловых эфиров, акцепторных алкенов, нитронов и алкенилтрифторборатов. Возможность введения нефторированных алкильных заместителей была **продемонстрирована** на примере реакций с донорными и акцепторными алкенами, а также с гетероциклическими ароматическими соединениями. На примере реакции диформетилзамещенного сульфида **показана** возможность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина вступать в реакции присоединения к алифатическим алкенам в условиях фоторедокс-катализа.

Окислением 4-(меркапто)тетрафторпиридина **получен** соответствующий дисульфид, изучена его реакционная способность в фотохимических превращениях. **Показано**, что данное соединение выступает эффективным перехватчиком алкильных радикалов. Уникальность данного свойства была проиллюстрирована на примере реакций тиолирования неактивированных алканов и карбоновых кислот, протекающих при облучении видимым светом.

Установлено, что ароматическое кольцо производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина также может выступать в роли акцептора свободных радикалов, приводя к замещению сульфидного заместителя. На этой основе был **разработан** универсальный метод получения свободных тиолов из производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина.

На примере реакции функционализации алкенов, содержащих фрагмент 4-(меркапто)тетрафторпиридина, **показано**, что фторированные ароматические фрагменты более склонны к радикальной атаке по сравнению со своими нефторированными аналогами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Исследована реакционная способность производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина в реакциях, сопровождающихся процессами одноэлектронного восстановления и радикальной атаки. Показано, что наблюдаемые свойства данных соединений обусловлены высокой акцепторностью фрагмента тетрафторпиридина.

Синтезированы и изучены с помощью методов ЯМР, РСА, масс-спектрометрии, элементного анализа и циклической вольтамперометрии широкий ряд сульфидов, являющихся производными 4-(меркапто)тетрафторпиридина.

Найдены оптимальные условия проведения различных реакций на основе производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина – алкилирования непредельных субстратов, радикального замещения, а также процессов, сопровождающихся миграцией перфторарильного фрагмента.

Изучены с помощью квантово-химических расчетов и физико-химических методов анализа механизмы описанных превращений. Выделены и охарактеризованы ключевые интермедиаты реакций.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ;
- УФ-видимая спектроскопия;
- циклическая вольт-амперометрия;
- квантово-химические расчеты;
- традиционные экспериментальные методы органической химии.

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

Предложен подход к получению фторалкил-замещенных производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина на основе тиол-еновой реакции гем-дифторстиролов в условиях фотокатализа. **Получен** и охарактеризован ряд соответствующих сульфидов, изучены их свойства и найдены условия для генерации с их помощью алкильных радикалов.

Получен ряд функционализированных органических производных, имеющих в своем составе дифторметиленовое звено. Универсальность данного подхода подтверждена на широком круге субстратов, метод может быть применен для синтеза биоизостеров различных классов соединений.

Найден подход к получению свободных тиолов на основе производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Данный метод выгодно отличается от

аналогичных подходов широтой круга возможных предшественников исходных сульфидов, а также нейтральными условиями превращения.

Обнаружена высокая склонность перфторированных ароматических фрагментов к радикальной миграции. Данное свойство может быть в дальнейшем использовано в дизайне различных органических превращений с участием свободных радикалов.

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 на ядрах ^1H , ^{13}C , элементный анализ, масс-спектрометрия, УФ-видимая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия и квантово-химические расчеты. 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, родственным обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад автора состоял в поиске, анализе и обобщении научной информации по теме исследования, выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, выделении, очистке образующихся соединений, проведении физико-химических и спектральных методов анализа, доказательства строения и описания с их помощью полученных соединений. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и участвовал в подготовке к публикации научных статей 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 разработаны методы синтеза производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина и подходы к их использованию в различных фотохимических превращениях. В

частности, исследованы реакции алкилирования непредельных субстратов, реакции тиолирования свободных радикалов, а также реакции радикального ароматического замещения. 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, 26.10.2023 г. №1786 и диссертационный совет принял решение присудить Зубкову Михаилу Олеговичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 13 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 17, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

18 сентября 2024 г

Председатель диссертационного совета

Научный руководитель ИОХ РАН

Академик РАН

М. П. Егоров

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

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

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И.К. Коршевец

