

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., д.х.н., член-корр. РАН, проф. Дильман А. Д. (председатель), д.х.н., проф. Томилов Ю. В., д.х.н., С. В. Баранин рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Шлапакова Никиты Сергеевича «Фоторедокс-каталитические системы для стерео- регио- и хемоселективного образования связи  $C(sp^2)$ -S»**, (научный руководитель – д.х.н., академик РАН, Анаников В. П.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3.- органическая химия, установила:

Диссертационная работа Шлапакова Н. С. “Фоторедокс-каталитические системы для стерео- регио- и хемоселективного образования связи  $C(sp^2)$ -S” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность работы.** Органические вещества, содержащие связь  $C(sp^2)$ -S, нашли широкое применение в современной органической, полимерной химии, химии материалов, а также в химии природных, биологически активных и лекарственных соединений. Несмотря на бурное развитие сераорганической химии в прошлые десятилетия, интерес к этой области не утихает и в наши дни. Связано это с появлением новых направлений органической химии, таких как фоторедокс-катализ (ФРК), и возможностью изучить поведение серосодержащих соединений в необычных условиях фотохимических превращений, а также открыть новые реакции, неосуществимые в иных условиях.

**Новизна работы** заключается в следующем:

1) Впервые предложена эффективная фоторедокс-каталитическая система для регио- и стереоселективного получения  $\alpha$ -винилсульфидов в результате реакции гидротииолирования алкинов.

2) Установлены закономерности и ключевые интермедиаты, объясняющие образование побочных продуктов и раскрыты альтернативные пути синтетического использования изучаемой ФРК системы.

3) Впервые была разработана реакция межмолекулярного тиол-ин-ен сочетания на основе фоторедокс-катализа и подробно изучен её механизм.

4) Была разработана высокоэффективная дуальная металлофоторедокс-каталитическая (МФРК) система для проведения реакции кросс-сочетания между арилбромидами и тиолами на основе солей двухвалентного никеля без использования оснований и лигандов.

5) Разработаны уникальные методики детектирования интермедиатов фотокаталитических реакций при помощи МСВР (ЭРИ) в режиме реального времени для изучения механизмов обозначенных реакций.

**Практическая значимость** проведенных исследований заключается в следующем:



1) Была разработана эффективная методика синтеза  $\alpha$ -винилсульфидов в рамках фоторедокс-катализа, что позволило получать данные важные синтетические блоки без примесей металлов и использовать их в последующих фотохимических превращениях. Подробно изученный механизм этого фотохимического превращения позволил теоретически и экспериментально описать поведение  $\pi^*$ -анион-радикалов, получающихся в ходе атаки винильных радикалов тиолят-анионами. Данное исследование представляет фундаментальную значимость для дизайна новых ион-радикальных фотохимических реакций с участием алкинов.

2) Разработка тримолекулярной ФРК реакции тиол-ин-ен сочетания, характеризующейся возможностью регио- и стерео-контроля структуры углеродного скелета финального продукта, создала предпосылки для направленного синтеза полифункционализованных диенов. С другой стороны, детальное исследование механизма реакции открыло новую веху в разработке и теоретическом обобщении многомолекулярных атом-экономичных фотохимических превращений алкинов и алкенов.

3) Была исследована высокоэффективная металлофоторедокс-каталитическая система для осуществления реакции кросс-сочетания тиолов и арилбромидов. Данная методология отличается своей простотой на фоне существующих каталитических систем, так как в ней используется пара соль никеля 9 (II)/фотокатализатор без применения лигандов и оснований. С одной стороны, система показала свою широкую практическую применимость в том числе и для функционализации сложных природных и лекарственных соединений, что делает её привлекательной для широкого использования в лабораторной практике. С другой стороны, было на практике продемонстрировано, что наличие лиганда и сильного основания в каталитической системе не является необходимым и достаточным условием для проявления активности в реакциях кросс-сочетания.

Степень достоверности обеспечивается тем, что экспериментальные работы и спектральные исследования синтезированных соединений выполнены на современном сертифицированном оборудовании, обеспечивающем получение надежных данных. Состав и структура соединений, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены данными ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , а также масс-спектрометрии высокого и сверхвысокого разрешения. Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web Of Science (Clarivate Analytics), а также полные тексты статей и книг.

**Личный вклад автора** заключается в анализе и систематизации литературных данных, разработке методик синтеза и их проведении, выделении и очистке соединений, характеристике продуктов реакций с помощью комплекса физико-химических методов (ЯМР-спектроскопия, ГХ-МС), анализе МСВР экспериментов. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Опубликованные материалы и автореферат **полностью отражают основное содержание работы.**



**Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым ВАК к работам на соискание степени кандидата химических наук, и может быть представлена к защите по специальности 1.4.3. – органическая химия.**

Таким образом, соискатель имеет 10 публикаций, в том числе 9 по теме диссертации. Из них 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, (в том числе 4 по теме диссертации), 5 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 5 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа Шлапакова Н. С. “Фоторедокс-каталитические системы для стерео- регио- и хемоселективного образования связи  $C(sp^2)$ -S” соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой. Экспертная комиссия рекомендует диссертационную работу Шлапакова Н. С. к защите на диссертационном совете 24.1.092.01 ИОХ РАН по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н., член-корр. РАН, проф. Антипин И. С., Институт органической химии им. А.М. Бутлерова КФУ и д.х.н., академик РАН, проф. Федюшкин И. Л., ИМХ РАН и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Шлапакова Н. С. по теме “Фоторедокс-каталитические системы для стерео- регио- и хемоселективного образования связи  $C(sp^2)$ -S” принято 26 июля 2023 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., член-корр. РАН, проф. Дильман А. Д.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н., С. В. Баранин

Подписи д.х.н., член-корр. РАН, проф. Дильмана А. Д., д.х.н., проф. Томилова Ю. В. и д.х.н., С. В. Баранина заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

26 июля 2023



И. К. Коршевец