

## 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., проф. Томилов Ю. В. (председатель), д.х.н., проф. Краюшкин М. М., д.х.н., Ферштат Л. Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Зубкова Михаила Олеговича «Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина»** (научный руководитель – чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Дильман А. Д.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Зубкова М. О. “Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина” посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

**Актуальность проблемы.** Химические превращения, протекающие под воздействием света, известны уже более ста лет. Они лежат в основе множества биохимических процессов, а также являются неотъемлемой частью методологии классического органического синтеза. Тем не менее, настоящий ренессанс в синтетической фотохимии произошел только в начале XXI в. после пионерских работ в области фоторедокс-катализа. Хотя свет является одним из самых дешевых источников химической энергии, именно использование фотокатализаторов сделало его по-настоящему мягким и универсальным методом.

Своим бурным развитием данная область во многом обязана большому многообразию известных окислительно-восстановительных процессов. Перенос данных явлений в синтетическую плоскость с учетом специфики фотокатализа позволил получить широчайшую палитру методов активации самых различных классов молекул. Даже сегодня основной вектор развития фоторедокс-катализа лежит не столько в совершенствовании известных превращений, сколько в открытии новых типов химической активации.

Поэтому разработка редокс-активных субстратов и источников радикалов является одной из наиболее актуальных задач, стоящих сегодня перед фотокатализом. В настоящей диссертационной работе в качестве таких соединений предлагается использовать производные 4-(меркапто)тетрафторпиридина. Данный подход к активации соединений призван пролить свет на более общий вопрос использования перфтораренов в качестве активаторов органических молекул. Решение данной задачи призвано максимально упростить и удешевить синтез ценных химических соединений, включая биологически активные соединения, агрохимикаты и функциональные материалы.

**Научная новизна и практическая значимость работы.** Несмотря на довольно широкое распространение перфтораренов в органическом синтезе, их реакционная способность в основном относится к реакциям функционализации ароматического кольца, что справедливо и в отношении свободно-радикальных превращений. Использование же их в качестве вспомогательной акцепторной группы в окислительно-восстановительных процессах ограничено активацией относительно слабых связей между атомами неметаллов (N–O, I–O). В настоящей работе впервые показана способность перфторарильных фрагментов обеспечивать восстановление 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 сульфиды благодаря акцепторному эффекту фрагмента перфторпиридина активны в реакциях как фторалкильных, так и неактивированных алкильных производных. Таким образом, исследован новый универсальный класс предшественников алкильных радикалов.

Исследуемые сульфиды в условиях фоторедокс-катализа в видимом свете были вовлечены в различные процессы, приводящие к образованию

связи С–С. 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 С–Н связи алканов. Эффективность данного дисульфида в качестве ловушки радикалов была также продемонстрирована в реакции фотокаталитического тиолирования карбоновых кислот, протекающей с декарбоксилированием.

Продемонстрирована возможность восстановления исследуемых сульфидов до свободных тиолов в присутствии боранов. Показано, что реакция протекает через атаку борильного радикала по перфторарильному фрагменту и имеет цепной характер. Возможность атаки алкильных радикалов по перфторарильному фрагменту также 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.

Степень достоверности обеспечивается применением современных методов физико-химического анализа и характеристики полученных в ходе исследований соединений. В работе были использованы такие методы, как спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ , масс-спектрометрия высокого разрешения, а также рентгеноструктурный и элементный анализы.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в определении направления исследований, проведении экспериментов, обработке, обсуждении и обобщении результатов. Все выводы работы

базируются на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии.

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 16 публикаций, в том числе 14 публикаций по теме диссертации. Из них 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК (в том числе 8 по теме диссертации), и 6 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях по теме диссертации.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов диссертационная работа “Фотохимические превращения производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина” Зубкова М. О. 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 Зубкова М. О. 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., проф. Новиков М. С., Институт химии СПбГУ и д.х.н., проф. Магдесиева Т. В., Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Зубкова М. О. по теме “Фотохимические превращения

производных 4-(меркапто)тетрафторпиридина” принято 19 февраля 2024 года на заседании диссертационного совета 24.1.092.01.

д.х.н., проф. Томилов Ю. В.

д.х.н., проф. Краюшкин М. М.

д.х.н., Ферштат Л. Л.

Подписи д.х.н., проф. Томилова Ю. В., д.х.н., проф. Краюшкина М. М., д.х.н., Ферштата Л. Л. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

И. К. Коршевец

19 июня 2024

