

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 002.222.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе д.х.н., проф. Злотин С. Г. (председатель), д.х.н., проф. Ракитин О. А., д.х.н. Баранин С. В., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Павельева Станислава Алексеевича «Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С-О сочетание»**, (научный руководитель – д.х.н., проф. РАН, чл.-корр. РАН Терентьев А. О.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, установила:

Диссертационная работа Павельева С. А. «Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С-О сочетание» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена созданию новых подходов к образованию связи углерод-кислород на основе селективного кросс-сочетания с участием *N*-оксильных радикалов. Объектом настоящего исследования является окислительное сочетание без предварительной функционализации исходных субстратов, традиционной для осуществления процессов кросс-сочетания.

Развитие методологии окислительного сочетания является одним из приоритетных направлений современного органического синтеза. В последнее десятилетие особенно активно развивается подход к проведению окислительного сочетания, основанный на генерировании и присоединении радикальных частиц. Наряду с другими типами радикального окислительного сочетания, реакции с образованием связи С-О остаются наиболее сложными в проведении по причине легкости протекания побочных процессов

окисления. Проведение окислительного С-О сочетания с участием О-радикалов зачастую сопровождается образованием спиртов, карбонильных соединений и продуктов фрагментации. Помимо этого, О-радикалы, как правило, малостабильны, для их генерирования применяются жесткие условия. В настоящей диссертационной работе в качестве О-компонентов для окислительного С-О сочетания использованы долгоживущие О-центрированные *N*-оксильные радикалы, образующиеся из доступных *N*-гидроксисоединений.

В химии стабильные нитроксильные радикалы нашли применение в качестве перехватчиков С-центрированных радикалов, инициаторов живой полимеризации и органокатализаторов в различных процессах окисления. Химия высокореакционноспособных имид-*N*-оксильных и имин-*N*-оксильных радикалов развита в меньшей степени. В большинстве известных реакций имид-*N*-оксильные радикалы служат для аэробного окисления С-Н связей. Имин-*N*-оксильные радикалы до недавнего времени почти не находили синтетического применения и являются, в основном, объектом успешных фундаментальных физико-химических исследований. Данное исследование направлено на развитие новой области применения *N*-оксильных радикалов, выходящей за пределы химии материалов и физической химии – введение их в практику органического синтеза. Идея работы заключается в использовании *N*-оксильных радикалов в качестве реагентов для окислительного С-О сочетания.

Новизна работы заключается в том, что имид-*N*-оксильные и имин-*N*-оксильные радикалы использованы как О-реагенты для окислительного С-О сочетания с пиразолонами и β-дикарбонильными соединениями, а также окислительной дифункционализации стиролов и непредельных сложных эфиров.

Впервые осуществлено окислительное С-О сочетание *N*-гидроксисоединений и пиразолонов. Предполагаемый ключевой интермедиат – диацетилиминоксильный радикал – был впервые выделен и использован

как легкодоступный реагент и модельный радикал для механистических исследований.

Было показано, что система, содержащая оксим, соль Cu(II) и *t*-BuOOH, является удобным источником иминоксильных радикалов. Найдены условия, которые позволяют получать продукты C-O сочетания β-дикарбонильных соединений с иминоксильными, а не *трет*-бутилпероксильными радикалами. Установлено, что оксимы являются эффективными перехватчиками O-центрированных радикалов, что приводит к изменению пути протекания реакции с пероксидирования по Карашу на оксииминирование.

Создан гибкий и универсальный подход к дифункционализации стиролов с использованием системы церий (IV) аммоний нитрат / *N*-гидроксифталимид. При варьировании природы растворителя, мольного соотношения исходных реагентов и температуры были синтезированы вицинальные оксинитро-оксифталимиды и диоксифталимиды.

Открыт процесс окислительного иодо-оксиимидирования стиролов под действием *N*-гидроксиимидов и иода. Использование свободнорадикальной стратегии позволяет осуществлять образование связей C-O и C-I с «антимарковниковской» региоселективностью. Иодо-оксиимиды получены с высокими выходами с использованием как соединений гипервалентного иода, так и церий (IV) аммоний нитрата в качестве окислителей.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в том, что имин- и имид-*N*-оксильные радикалы введены в практику органического синтеза и использованы как O-реагенты для селективного окислительного C-O сочетания с пиразолонами и β-дикарбонильными соединениями, а также окислительной дифункционализации стиролов.

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 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (в том числе, высокого разрешения), элементного и рентгеноструктурного анализа. 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 и книг.

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным внутри- и межмолекулярным процессам образования связи углерод-кислород с участием имин- и имид-*N*-оксильных радикалов.

Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации химические эксперименты, а также самостоятельно выделял и очищал конечные соединения. Диссертант устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, а также обрабатывал и интерпретировал полученные результаты (физико-химические исследования выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками ФГБУН ИОХ РАН в Лаборатории микроанализа и электрохимических исследований №9 и в Отделе структурных исследований). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял 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 02.00.03 – органическая химия.

Соискатель имеет 29 публикаций, в том числе 24 по теме диссертации. Из них **6 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 4 по теме диссертации), 23 тезиса на всероссийских и международных конференциях (в том числе 20 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения, новизне полученных результатов

диссертационная работа «Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С-О сочетание» Павельева С. А. 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 Павельева С. А. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 002.222.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (д.х.н. Перекалин Д. С., Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН и д.х.н. Куткин А. В., Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии) и ведущая организация (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук) выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Павельева С. А. по теме «Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С-О сочетание» принято 06 августа 2019 года на заседании диссертационного совета Д 002.222.01.

д.х.н., проф. Злотин С. Г.

д.х.н., проф. Ракитин О. А.

д.х.н. Баранин С. В.

Подписи д.х.н., проф. Злотина С. Г., д.х.н., проф. Ракитина О. А., д.х.н. Баранина С. В. заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

06 августа 2019



И. К. Коршевец