“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

д.ф.-м.н., проф. Багрянская Е. Г.

_____

« 11 » октября 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

“Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук” о диссертационной работе Павельева Станислава Алексеевича “Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С–О сочетание”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Реакции окислительного сочетания активно используются в современном органическом синтезе, во многих синтетических схемах они служат ключевым превращением в реализации синтеза полупродуктов и сложных молекул, имеющих широкий спектр практического применения и вошедших в нашу повседневную жизнь. Ретроспективный взгляд на весь имеющийся ряд реакций окислительного сочетания говорит о том, что еще до недавнего времени реакции с образованием связи С–О оставались в тени, вне поля зрения химиков органиков. Такое отношение к ним сформировалось по причине того, что по сравнению с другими типами радикального окислительного сочетания, реакции образования связи С–О осложняются побочными процессами окисления, уводящими от целевых продуктов в сторону спиртов, карбонильных соединений и продуктов фрагментации. Сказанное в особенности характерно для высоко-реакционноспособных *O*-центрированных радикалов, для генерирования которых требуется использование относительно жестких условий.

Ситуация в корне меняется, если для окислительного С–О сочетания использовать относительно долгоживущие, но все еще реакционноспособные *O*-центрированные *N*-оксильные радикалы. Именно на них сделал ставку Станислав Алексеевич Павельев,

который в своей диссертационной работе поставил перед собой цель ввести *N*-оксильные радикалы в синтетическую практику, выяснить возможность их использования в качестве *O*-реагентов в окислительном С–О сочетании.

Достижение поставленной в диссертационной работе цели требовало решения следующих взаимосвязанных задач: первая заключалась в составлении аналитического обзора с использованием литературных источников по методам синтеза, свойствам и применению имин-*N*-оксильных и имид-*N*-оксильных радикалов; суть второй задачи состояла в поиске условий, позволяющих эффективно проводить реакции окислительного сочетания имин-*N*-оксильных и имид-*N*-оксильных радикалов с различными субстратами.

Со всеми перечисленными задачами Станислав Алексеевич успешно справился. Им впервые показана возможность окислительного С–О сочетания имин- и имид-*N*-оксильных радикалов с пиразолонами и β-дикарбонильными соединениями, что позволило получить широкий ряд ранее неизвестных типов полифункциональных алкоксиаминов. Для подтверждения того, что именно радикалы, генерируемые окислением *N*-гидроксисоединений (*N*-гидроксиимидов, оксимов и *N*-гидроксибензотриазола), являются ключевыми интермедиатами в реакции сочетания, автором целенаправленно синтезирован диацетилиминоксильный радикал. Данный радикал обладает повышенной устойчивостью; это позволило выделить его в индивидуальном виде и показать, что диацетилиминоксильный радикал способен вступать в реакции с пиразолонами с образованием продуктов С–О сочетания, причем так, что один эквивалент радикала идет на образования продукта С–О сочетания, а второй выполняет роль окислителя аддукта.

В результате проведенного исследования предложена система, состоящая из оксима, соли Cu(II) и t-BuOOH, и показано, что данная система способна служить удобным источником иминоксильных радикалов для проведения окислительного С–О сочетания. Фактически показано, что оксимы являются эффективными перехватчиками пероксидных радикалов, возникающих в данной системе, что приводит к изменению пути протекания реакции с пероксидирования на оксииминирование.

Крупным синтетическим достижением работы служит создание нового подхода к селективной радикальной дифункционализации стиролов с использованием системы церий (IV) аммоний нитрат / *N*-гидроксифталимид. Оптимизация условий проведения синтеза в отношении выхода целевых продуктов позволило создать значимую в препаративном отношении методику получения вицинальных оксинитро-оксифталимидов и диоксифталимидов. Автором впервые реализован процесс окислительного иодо-оксиимидирования широкого ряда стиролов действием *N*-гидроксиимидов и иода, в присутствии гипервалентного иода или церий (IV) аммоний нитрата. Показано, что процесс

реализуется по радикальному маршруту с недоступной ранее «антимарковниковской» региоселективностью и приводит к продуктам со связью С-О и С-I. В целом, работа С. А. Павельева носит новаторский и пионерский характер в химии имин- и имид-*N*-оксильных радикалов, она дает толчок новым направлениям развития химии стабильных органических радикалов.

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, два литературных обзора, далее идут обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, список сокращений и условных обозначений, завершает работу список литературы. Общий объем диссертации 247 страниц; библиографический список состоит из 353 наименований, оформленных по требованиям ГОСТ 7.0.11-2011.

Диссертационная работая выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современных физико-химических методов, в том числе, ИК-спектроскопии, спектроскопии электронного поглощения, спектроскопии ЯМР и ЭПР, рентгеноструктурного анализа, вольтамперометрии, а также квантово-химических расчетов. Синтетические процедуры тщательно описаны. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Автором проделана обширная синтетическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической подготовки, знаний методологии органического синтеза, а также современных физико-химических методов. Сделанные в результате работы обобщающие выводы точны и не вызывают сомнений.

Результаты диссертационной работы оригинальны, по результатам работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям ВАК, и 20 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации, в нем отражены главные идеи исследования, представлены научные выводы и приведен список публикаций соискателя.

За исключением незначительного количества встретившихся опечаток в тексте работы следует обратить внимание на следующее:

1. Во введении при описании сфер применения нитроксильных радикалов стоило упомянуть и область молекулярного дизайна магнетиков, в становлении которой они сыграли выдающуюся роль.
2. Насколько открытые в работе реакции с участием *N*-оксильных радикалов возможны с другими типами нитроксильных радикалов, скажем с винил-*N*-оксилами или 2-имидазолин-1-оксилами?

3. Изученные в ходе проведенного исследования процессы автор нередко по тексту диссертации относит к реакциям окислительного С–О сочетания с участием *N*-гидроксисоединений. По сути же это реакции С–О сочетания *N*-оксильных радикалов с непредельными соединениями в присутствии окислителей.
4. Какие факторы обусловливают относительно высокую кинетическую стабильность диацетилиминоксильного радикала? Можно ли его использовать в качестве носителя спина для конструирования высокоспиновых систем с другими типами сопряженных нитроксильных радикалов?
5. Что можно сказать об обратной реакции – гомолизе полученных алкоксиаминов? Образование каких продуктов следует ожидать, могут ли они из общих соображений представлять интерес для тераностики, реализации контролируемого режима радикальной полимеризации?

Подводя итог, можно с уверенностью сказать, что в работе С. А. Павельева получены сведения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, имеющее большое значение для синтетической химии свободных радикалов. Представленная работа открывает пути использования имин- и имид-*N*-оксильных радикалов для получения продуктов С–О сочетания и их производных; полученные результаты могут быть использованы при постановке синтеза различных полифункциональных соединений в НИОХ СО РАН, ИОХ РАН, ИОС УрО РАН, ИрИХ СО РАН, в НИИ, подведомственных Минздраву России, в ведущих университетах России.

Работа С. А. Павельева “Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С–О сочетание” полностью соответствует современным требованиям ВАК России. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., и ее автор, Павельев Станислав Алексеевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Отзыв на диссертационную работу обсужден на научном семинаре Лаборатории изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Федерального государственного бюджетного учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.

Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (Протокол № 8 от 11.10.2019).

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций, доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9,

e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

тел. (383) 330-91-71

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н. Р.А. Бредихин