

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

просп. Академика Лаврентьева, д. 9, г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация
Тел. (383) 330-88-50, Факс: (383) 330-97-52 E-mail: benzol@nioch.nsc.ru
ОКПО 03533903, ОГРН 1025403651921, ИНН/КПП 5408100191/540801001

Н. Н. 2019 № 15326-01-14/457.1
На № _____ от _____

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
по диссертации Павельева Станислава Алексеевича на тему «Введение
имин- и имид-N-оксильных радикалов в практику органического синтеза:
окислительное С-О сочетание», представленной к защите на соискание
ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия

1.	Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
2.	Сокращенное наименование организации	НИОХ СО РАН
3.	Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
4.	Ведомственная принадлежность организации	Министерство образования и науки Российской Федерации
5.	Место нахождения	Российская Федерация, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9.
6.	Почтовый адрес организации	630090, Новосибирская обл., г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
7.	Телефон организации	Телефон: +7 (383) 330-88-50 Факс: +7 (383) 330-97-52
8.	Адрес электронной почты организации	benzol@nioch.nsc.ru
9.	Адрес официального сайта организации в сети Интернет	http://web.nioch.nsc.ru
10.	Руководитель организации	Багрянская Елена Григорьевна, доктор физико-математических наук, профессор
11.	Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Лаборатория изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакции

12.	Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Багрянская Елена Григорьевна, директор, доктор физико-математических наук, профессор
13.	Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Третьяков Евгений Викторович, заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакции, доктор химических наук
14.	Список основных публикаций работника структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций). 1. L. Politanskaya, N. Troshkova, E. Tretyakov, Ch. Xic. Synthesis of polyfluorinated bezofurans. Journal of Fluorine Chemistry, Volume 227, November 2019, 109371 // doi:10.1016/j.jfluchem.2019.109371, IF=2.055 2. O. Zakharova, G. Nevinsky, L. Politanskaya, D. Baev, L. Ovchinnikova, E. Tretyakov. Evaluation of antioxidant activity and cytotoxicity of polyfluorinated diarylacetylenes and indoles toward human cancer cells. Journal of Fluorine Chemistry, V. 226, October 2019, 109353 // doi:10.1016/j.jfluchem.2019.109353, IF=2.55 3. O.A. Krumkacheva, I.O. Timofeev, L.V. Politanskaya, Yu.F. Polienko, E.V. Tretyakov, O.Yu. Rogozhnikova, D.V. Trukhin, V.M. Tormyshev, A.S. Chubarov, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin. Triplet Fullerenes as Prospective Spin Labels for Nanoscale Distance Measurements by Pulsed Dipolar EPR. Angewandte Chemie, 2019, V.131, N 38, Pp13405-13409 // doi:10.1002/ange.201904152, IF=12.256 4. O. Guselnikova, S.R-A. Marque, E.V. Tretyakov, D. Mares, V. Jerabek, G. Audran, J-P. Joly, M. Trusova, V. Svorcik, O. Lyutakov, P. Postnikov. Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces J. Mater. Chem. A, 2019, 2019, V. 7, N 2, Pp 12414-12419, 2019 Journal of Materials. Chemistry A HOT Papers // doi:10.1039/C9TA01630A, IF=10.733 5. D. Stass, E. Tretyakov. Estimation of Absolute Spin Counts in Nitronyl Nitroxide-Bearing Graphene Nanoribbons. Magnetochemistry, 2019, 5(2), 32 (This article belongs to the Special Issue Controlling Molecular Nanomagnets) // doi:10.3390/magnetochemistry5020032 6. П. Федюшин, Л. Гурская, Е. Пантелеева, Б. Кошечев, А. Максимов, Т.В. Рыбалова, Е. Зайцева, Е. Третьяков. Исследование SNF-механизма для получения функционализированных нитронил нитроксидов. Fluorine Notes, 2019, V. 123, N 2, Pp 7-8 (Exploration of SNF-Approach toward Functionalized Nitronyl Nitroxides/ P. Fedyushin, L. Gurskaya, E. Panteleeva, B. Koshcheev, A. Maksimov, T.V. Rybalova, E. Zaytseva, E. Tretyakov // doi:10.17677/fn20714807.2019.02.04) 7. V. Morozov, E. Tretyakov. Spin polarization in graphene nanoribbons functionalized with nitroxide. Journal of Molecular Modeling, 2019, V.25, N 3, Article 58 // doi:10.1007/s00894-019-3944-4, IF=1.335 8. D.O. Prima, A.G. Makarov, I.Yu. Bagryanskaya, A.E. Kolesnikov, L.V. Zargarova, D.S. Baev, T.F. Eliseeva, L.V. Politanskaya, A.Yu. Makarov, Yu.G. Slizhov, A. V. Zibar. Fluorine-Containing n-6 and Angulaand Linear n-6-n' (n, n' = 5, 6, 7) Diaza-	

Heterocyclic Scaffolds Assembled on Benzene Core in Unified Way. ChemistrySelect, 2019, V. 4, N 8, Pp 2383-2386 // doi:10.1002/slct.201803970, IF=1.716

9. R.Yu. Peshkov, Ch. Wang, E.V. Panteleeva, T.V. Rybalova, E.V. Tretyakov. Radical Anions of Aromatic Carbonitriles as Reagents for Arylation of Fluorinated Benzonitriles. J. Org. Chem., 2019, 84 (2), pp 963-972 // doi:10.1021/acs.joc.8b02904, IF=4.745

10. P. Fedyushin, E. Panteleeva, I. Bagryanskaya, K. Maryunina, K. Inoue, D. Stass, E. Tretyakov. An approach to fluorinated phthalonitriles containing a nitronyl nitroxide or iminonitroxide moiety. Journal of Fluorine Chemistry, 2019, V. 217, Pp 1-7 // doi:10.1016/j.jfluchem.2018.10.016, IF=1.879

11. R.Yu. Peshkov, Ch. Wang, E.V. Panteleeva, E.V. Tretyakov. Synthesis of 4'-alkyl-[1,1'-biphenyl]-2,3'-dicarbonitriles via dimerisation of phthalonitrile radical anion in liquid ammonia (18-10764UP). Arkivoc, 2018, part vii, Pp 349-356 // doi:10.24820/ark.5550190.p010.764, IF=1.47

12. G.A. Selivanova, A.D. Skolyapova, R.I. Dralyuk, E.V. Karpova, I.K. Shundrina, I.Yu. Bagryanskaya, E.V. Amosov, T.V. Basova, E.V. Tretyakov. Solid-phase transitions of polymorphs of 4-(4-N,N-dialkylaminophenyl)azobiphenyl-2,3'4'-tricarbonitriles and their analogues. Thermochimica Acta, 2018, V. 669, Pp 88-98 // doi:10.1016/j.tca.2018.08.022, IF=2.188

13. Yu.A. Ten, O.G. Salnikov, S.A. Amitina, D.V. Stass, T.V. Rybalova, M.S. Kazantsev, A.S. Bogomyakov, E.A. Mostovich, D.G. Mazhukin. The Suzuki-Miyaura reaction as a tool for modification of phenoxy-nitroxyl radicals of the 4H-imidazole N-oxide series. RSC Adv., 2018, V. 8, N 46, Pp 26099-26107 // doi:10.1039/C8RA05103H, IF=2.936

14. L. Politanskaya, I. Bagryanskaya, E. Tretyakov. Synthesis of polyfluorinated arylhydrazines, hydrazones and 3-methyl-1-aryl-1H-indazoles. Journal of Fluorine Chemistry, 2018, V. 214, Pp 48-57 // doi:10.1016/j.jfluchem.2018.06.011, IF=1.879

15. V.E. Romanov, I.Yu. Bagryanskaya, D.E. Gorbunov, N.P. Gritsan, E.V. Zaytseva, D. Luneva, E.V. Tretyakov. A Crystallographic Study of a Novel Tetrazolyl-Substituted Nitronyl Nitroxide Radical. Crystals 2018, 8(9), 334 // doi:10.3390/cryst8090334, IF=2.144

Ведущая организация подтверждает, что соискатель не является ее сотрудником и не имеет научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в соавторстве с ее сотрудниками.

Директор НИОХ СО РАН
д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
(НАОХ СО РАН)

просп. Академика Лаврентьева, д. 9, г. Новосибирск, 630090, Российская Федерация
Тел. (383) 330-88-50, Факс: (383) 330-97-52 E-mail: benzol@nioch.nsc.ru
ОКПО 03533903, ОГРН 1025403651921, ИНН/КПП 5408100191/540801001

11.10.2019 № 15326- 01-14/451
На № _____ от _____

— Председателю Диссертационного совета
Д 002.222.01 по защите докторских и
кандидатских диссертации по
специальностям 02.00.03-органическая
химия, 02.00.10-биоорганическая химия при
Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки «Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского РАН»
Академику РАН М.П. Егорову —

Ленинский проспект, 47, Москва, 119991

Согласие

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Павельева Станислава Алексеевича на тему «Введение имин- и имид-N-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное C-O сочетание», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - Органическая химия и представить официальный отзыв.

Отзыв будет подготовлен заместителем директора по научной работе, заведующим Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакции, доктором химических наук Третьяковым Евгением Викторовичем.

Приложение: сведения о ведущей организации на 3 л. в 2 экз.

Директор НАОХ СО РАН
д.ф.-м.н., профессор



Е.Г. Багрянская

“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. И.

« 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*-окисильных 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*-окисильные 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 C–O 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 C–O 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 C–O сочетания, причем так, что один эквивалент радикала идет на образования продукта C–O 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 C–O сочетания. Фактически показано, что оксимы являются эффективными перехватчиками пероксидных радикалов, возникающих в данной системе, что приводит к изменению пути протекания реакции с пероксидирования на оксимиинирование.

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-оксимиинирования 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 C-O и C-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 работа 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 неопределенными соединениями в присутствии окислителей.
4. Какие факторы обуславливают 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.

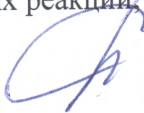
Работа С. А. Павельева “Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического синтеза: окислительное С–О сочетание” полностью соответствует современным требованиям ВАК России. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует критериям 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 учреждения 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