

Отзыв на автореферат диссертации  
Павельева Станислава Алексеевича

**«Введение имин- и имид-*N*-оксильных радикалов в практику органического  
синтеза: окислительное С-О сочетание»**

02.00.03 – Органическая химия

**представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук**

Разработка методов окислительного сочетания органических соединений является одним из приоритетных направлений развития синтетической химии. В том числе, большое внимание уделяется подходам, основанным на генерировании и присоединении radicalных частиц. Диссертационная работа С. А. Павельева посвящена реакциям с образованием С-О связи - одним из наиболее сложных в реализации процессов окислительного сочетания.

Автор избрал новый подход к развитию методов окислительного кросс-сочетания, заключающийся в использовании в качестве О-компонентов долгоживущих О-центрированных *N*-оксильных радикалов, получаемых из доступных *N*-гидроксисоединений (оксимов, а также *N*-гидроксифталимида). В работе изучены процессы окислительного сочетания с пиразолонами и  $\beta$ -дикарбонильными соединениями, а также окислительной дифункционализации стиролов и непредельных сложных эфиров. Получен ряд результатов, представляющих практический интерес. Так, создан ряд гибких и универсальных синтетических методов; открыт процесс окислительного иодо-оксиимирирования стиролов под действием *N*-гидроксиимидов и иода; предложены подходы к образованию С-О и С-І связей с «антимарковниковской» региоселективностью; впервые сочетание  $\beta$ -дикарбонильных соединений с  $\alpha$ -кетооксимами осуществлено с использованием *каталитических* количеств соединений металлов переменной валентности и т.д.

Автор уделил внимание установлению механизма С-О сочетания. Так, с использованием ЭПР- и ИК-спектроскопии было доказано образование *N*-оксильного радикала под действием окислителей на *N*-гидроксисоединение. Для исследования механизма был независимым образом синтезирован модельный интермедиат – диацетилиминоксильный радикал; было показано, что он взаимодействует с пиразолонами, причём один эквивалент радикала идёт на образование продукта С-О сочетания, а второй выполняет роль окислителя. Полученные данные позволили сделать обоснованные предположения о radicalном механизме всего процесса.

Изложенные в автореферате данные и апробация работы свидетельствуют о высоком научном уровне диссертации и хорошей профессиональной подготовке соискателя. Автореферат написан хорошим и понятным языком, подробно иллюстрирован таблицами и схемами.

В качестве замечаний к оформлению можно отметить небольшое количество опечаток («идёт на образования»), пунктуационных ошибок, неудачных выражений («С целью понизить количество образующегося диоксифталимида», «в граммовом масштабе». Возможно, использование англоязычной аббревиатуры DCM, в то время как остальные растворители обозначены формулами, не вполне удачно (стр. 22: «...MeOH, MeCN, DCM, H<sub>2</sub>O....»).

На стр. 12 говорится, что «Низкая окислительная способность ди-*трет*-бутилпероксида в исследуемом процессе может быть связана с тем, что оптимальный температурный диапазон его активации лежит выше температуры проведения реакции (таблица 2.1, опыт 6, выход **28a** 39%)». Однако, поскольку результатов других экспериментов с (tBuO)<sub>2</sub> в качестве окислителя (например, с увеличенным количеством (tBuO)<sub>2</sub>, увеличенным временем реакции, повышенной температурой и т.д.) в автореферате не представлено, для читателя обоснованность данного предположения остаётся под вопросом.

Сделанные замечания не затрагивают сути основных выводов диссертации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в авторитетных рецензируемых зарубежных научных изданиях. Представленный в автореферате и публикациях материал полностью соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, с изменениями согласно постановлению Правительства РФ № 335 от 21.04.2016 «О внесении изменений в Положение о порядке присуждения учёных степеней». Вне всяких сомнений, автор диссертации Павельев Станислав Алексеевич заслуживает присвоения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03- «органическая химия».

Профессор РАН, доктор химических наук, специальность 02.00.15 – «катализ».

Ведущий научный сотрудник Лаборатории исследования механизмов каталитических реакций ФИЦ ФГБУН Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

27 августа 2019 г.

Брыляков Константин Петрович

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

Тел.: (383)3269451 e-mail: [bryliako@catalysis.ru](mailto:bryliako@catalysis.ru)