

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета

Комиссия диссертационного совета Д 24.1.092.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ИОХ РАН в составе чл.-корр. РАН, д.х.н. Дильман А. Д. (председатель), д.х.н., проф. Сухоруков А.Ю., д.х.н. Ферштат Л.Л., рассмотрев диссертацию и автореферат диссертации **Сегиды Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания»**, (научный руководитель – чл.-корр. РАН, проф. РАН, д.х.н., зав. лаб. Терентьев А.О.), представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 - органическая химия, установила:

Диссертационная работа Сегиды Олега Олеговича «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с -СН, -ОН и -NH фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» посвящена решению задач, представляющих несомненный научный и практический интерес.

Актуальность работы. Диссертационная работа посвящена развитию и применению фото- и электрохимических подходов к окислительному сочетанию органических соединений.

Окислительное сочетание является одним из наиболее актуальных направлений в органическом синтезе. Процессы сочетания протекают через окисление связей С-Н или Het-Н с последующим образованием реакционноспособных частиц. В большинстве случаев, в результате их взаимодействия с исходными субстратами или интермедиатами происходит образование новых соединений. Проведение окислительного сочетания с отрывом атомов водорода от исходных субстратов требует селективного разрыва различных по природе связей С-Н и Het-Н, но при этом позволяет достичь высокой атомной эффективности. Поэтому одной из фундаментальных задач в этой области является поиск эффективных окислительных систем для различных типов сочетания (С-С, С-Н, N-O, С-O).

Традиционно для проведения окислительного сочетания применяют соединения переходных металлов, пероксиды, а также соединения гипервалентного иода. В последние десятилетия фото- и электрохимические способы окисления стали перспективным подходом к проведению различных окислительных процессов. Переход к использованию электрического тока или фотокаталитических систем позволяет тонко регулировать условия протекания реакций за счёт подбора параметров электролиза или применения различных фотокатализаторов. Благодаря этому удаётся увеличить селективность и эффективность окислительных процессов, что позволяет вводить в окислительное сочетание различные субстраты, не затрагивая лабильные к окислению группы. Однако, необходимо тщательно подбирать окислительные системы, чтобы не допускать протекания побочных процессов переокисления.

В настоящей диссертационной работе основное внимание уделяется поиску новых фото- и электрохимических подходов к окислительной функционализации различных соединений с СН-, ОН- и NH- фрагментами.

Новизна работы. Основное внимание в рамках данной диссертационной работы уделяется превращениям с участием свободных радикалов. Благодаря разнообразию свойств свободные органические радикалы находят широкое применение в различных областях, начиная с процессов селективного окисления органических соединений и заканчивая дизайном магнитных материалов. Одной из главных задач в этих областях является поиск новых селективных подходов к генерации свободных радикалов. В последнее время в этом направлении стали активно развиваться методы органического фото- и электросинтеза. Для развития этих идей настоящая работа объединяет концепции классического органического синтеза с фото- и электрохимическими подходами к активации различных соединений для проведения процессов окислительного сочетания.

Практическая значимость. Свободные *O*-центрированные *N*-оксильные радикалы занимают особое место среди свободных радикалов благодаря их повышенной стабильности и широкому кругу структур и свойств. Препаративная электрохимия *N*-оксильных радикалов остаётся

малоизученной и сложной областью. Ранее фталимид-*N*-оксильный радикал (PINO) использовался в электрохимии исключительно как медиатор окисления в различных электрокаталитических процессах, однако сам он не вступал в процессы сочетания. В настоящем диссертационном исследовании была разработана система для электрохимической генерации фталимид-*N*-оксильного радикала в неразделённой ячейке, состоящая из уникальной пары основание/электролит. Впервые электрохимически полученный PINO радикал был введён в реакцию присоединения к двойной C=C связи.

Использование отщепления малой стабильной молекулы (например, CO, CO₂, N₂) в качестве движущей силы в органическом синтезе открывает путь к получению соединений, труднодоступных другими методами. Одной из наиболее динамично развивающихся тем в этой области является радикальная трансформация винилазидов. Винилазиды являются уникальными перехватчиками радикалов – при присоединении к ним свободного радикала происходит отщепление молекулы азота, в результате чего азидо-группа превращается в *N*-центрированный иминильный радикал, который затем может претерпевать различные превращения. В настоящем исследовании удалось впервые осуществить перехват иминильного радикала, полученного из винилазида, фталимид-*N*-оксидом. Благодаря этому получены продукты, содержащие редкий ациклический фрагмент *N-O-N*. Обнаруженная реакция между винилазидами и *N*-гидроксифталимидом была реализована как в электрохимической системе, так и под действием соединений гипервалентного иода(III). В случае последнего способа отсутствует необходимость хроматографической очистки целевых продуктов.

Было открыто фотохимическое превращение винилазидов в енаминоны при участии альдегидов и декавольфрамата тетрабутиламмония ($(n\text{-Bu}_4\text{N})^+\text{W}_{10}\text{O}_{24}^{4-}$) в качестве фотокатализатора при облучении видимым светом. Предложена масштабируемая методика синтеза енаминонов в проточном фотореакторе. Продемонстрировано применение полученных енаминонов для синтеза труднодоступных пирролов и азиринов.

Органокатализ в последние десятилетия стал одним из основных способов активации органических молекул. Используя данный подход,

удаётся достичь высокой селективности и эффективности при проведении различных процессов без участия сильных окислителей и восстановителей. Одним из актуальных направлений в этой области является электрокатализ с участием соединений гипервалентного иода.

Химия соединений гипервалентного иода обладает богатой историей применения в органическом синтезе. Несмотря на высокую селективность и эффективность окислительных процессов, протекающих под действием соединений гипервалентного иода, при их использовании происходит образование стехиометрического количества отходов. Одними из перспективных направлений для решения этой проблемы являются электрокаталитические подходы, в которых соединения иода используются в субстехиометрических количествах. В рамках диссертационного исследования был разработан подход к получению 1,3,5-замещённых пиразолов из гидразонов α,β -ненасыщенных кетонов в присутствии каталитического количества иодбензола, из которого в ходе электрохимического превращения образуется необходимый для успешного протекания медиатор окисления – соединение иода(III).

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, синтезированных в диссертационной работе, подтверждены данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии высокого разрешения. Использованы 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. Соискатель произвел обширный поиск, анализ и обобщение научной информации по радикальной химии винилазидов, методам органического электросинтеза, подходам органической фотохимии.

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 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 1.4.3 – органическая химия.

Таким образом, соискатель имеет 30 публикаций (в том числе 19 по теме диссертации). Из них **10 статей в журналах, рекомендованных ВАК**, (в том числе 5 по теме диссертации), 20 тезисов на всероссийских и международных конференциях (в том числе 14 по теме диссертации).

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что по актуальности, объему, уровню выполнения и новизне полученных результатов диссертационная работа «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» Сегиды О.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. Коллоквиум и лабораторный рецензент рекомендуют диссертационную работу Сегиды О.О. к защите на диссертационном совете ИОХ РАН Д 24.1.092.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия.

Рекомендуемые официальные оппоненты (Постников Павел Сергеевич, доктор химических наук, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Васильев Александр Викторович, доктор химических наук, профессор, директор Института химической переработки биомассы дерева и техносферной безопасности ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова) и ведущая организация (ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук») выбраны соответственно профилю диссертационной работы.

Решение диссертационного совета о приеме к защите кандидатской диссертации Сегиды О.О. по теме «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» принято 8 октября 2024 года на заседании диссертационного совета Д 24.1.092.01.

чл.-корр. РАН, д.х.н. Дильман А.Д.

д.х.н. Сухоруков А.Ю.

д.х.н. Ферштат Л.Л.

Подписи чл.-корр. РАН, д.х.н. Дильмана А. Д., д.х.н. Сухорукова А.Ю., д.х.н. Ферштата Л.Л. заверяю

Учёный секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.

И. К. Коршевец

8 октября 2024

