

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ.
Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 21.06.2023 г. №14

О присуждении Барсегян Яне Артуровне (гражданке Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез циклических ацилпероксидов из β - и γ -кетозэфиров. Превращения диацилпероксидов» по специальности 1.4.3. (Органическая химия) принята к защите 6 апреля 2023 года, протокол № 11, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк..

Соискатель **Барсегян Яна Артуровна** 1994 года рождения, гражданка Российской Федерации. В 2018 году окончила факультет нефтегазохимии и полимерных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом магистра № 107718 0954791. Проходила обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 1 октября 2018 года по 1 октября 2022 года. Выдан диплом об окончании аспирантуры за № 107704 0158503. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В настоящее время работает инженером-исследователем в Лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в ИОХ РАН; научный руководитель — член-

корреспондент РАН, профессор РАН, доктор химических наук Терентьев Александр Олегович, заведующий Лабораторией исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН.

Официальные оппоненты:

Федоров Алексей Юрьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия), заведующий кафедрой органической химии Химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского;

Белкова Наталия Викторовна, профессор РАН, доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – физическая химия), руководитель отдела металлоорганических соединений ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН в своем **положительном заключении**, подписанном Медведевым Александром Геннадьевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова указала, что диссертационная работа Я.А. Барсемян по своей актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости полученных результатов, соответствует требованиям п.п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Барсемян Яна Артуровна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза и катализа соединениями металлов.

На автореферат поступило 8 положительных отзывов: от

д.х.н. Перкеля А.Л. (профессор кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово), д.х.н. Злотского С.С. (Заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа), д.х.н. Гущина А.В. (профессор кафедры органической химии химического факультета ННГУ, г. Нижний Новгород), д.х.н. Смолянинова И.В. (ведущий научный сотрудник лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань), д.х.н. Харлампиди Х.Э. (Заведующий лабораторией цифрового моделирования ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань), д.х.н. Чапуркина В.В. (профессор кафедры «Органическая химия» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград), к.х.н. Карпычева Ю.В. (начальник лаборатории АО «ГосНИИ «Кристалл», г. Дзержинск), к.х.н. Бурмистрова В.В. (Заведующий научно-исследовательской лабораторией ПКГФМ ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата и сводятся к неполноте описания методик проведения синтеза, обсуждения образования побочных продуктов и механизма реакции. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН С.З. Вацадзе (заведующий лабораторией супрамолекулярной химии № 2); д.х.н. Старосотников А.М. (в.н.с. лаборатории №18); д.х.н. Ферштат Л.Л. (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19); д.х.н. Ю.В. Томилов (заведующий лабораторией diazosоединений №6), д.х.н., профессор Веселовский В.В. (заведующий лабораторией № 7); к.х.н. Аргунов Д.А. (н.с. лаборатории №52); д.х.н. Баранин С.В. (заведующий лабораторией карбоциклических соединений №10) и профессор РАН

А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений № 8).

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе 19 работ по теме диссертации: 6 статей в рецензируемых научных изданиях, 1 патент РФ и 12 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях и конгрессах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Обзор Barsegyan Y.A.** 38.12 Product Class 12: Cyclic Diacyl Peroxides / **Barsegyan Y.A., Vil' V.A., Tomkinson N.C.O., Terent'ev A.O.** // *Science of Synthesis*. – 2022. Т. 38. – P. 221.
2. **Обзор Barsegyan Y.A.** Malonyl peroxides in organic synthesis / **Barsegyan Y.A., Vil' V.A.** // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 2019. Т. 55. – I. 11. – P. 1035-1037.
3. Vil' V.A. Peroxycarbenium ions as the “gatekeepers” in reaction design: assistance from inverse alpha-effect in three-component β -alkoxy- β -peroxylactones synthesis / Vil' V.A., **Barsegyan Y.A., Barsukov D.V., Korlyukov A.A., Alabugin I.V., Terent'ev A.O.** // *Chem. Eur. J.* – 2019. – I. 25. – P. 14460-14468.
4. Vil' V.A. Synthesis of unstrained Criegee intermediates: inverse α -effect and other protective stereoelectronic forces can stop Baeyer–Villiger rearrangement of γ -hydroperoxy- γ -peroxylactones / Vil' V.A., **Barsegyan Y.A., Kuhn L., Ekimova M.V., Semenov E.A., Korlyukov A.A., Terent'ev A.O., Alabugin I.V.** // *Chemical Science*, – 2020. – Т. 11. – I 20. – P. 5313–5322.
5. Kuhn L. Carboxylate as a non-innocent L-ligand: computational and experimental search for metal-bound carboxylate radicals / Kuhn L., Vil' V.A., **Barsegyan Y.A., Terent'ev A.O., Alabugin I.V.** // *Org. Lett.* – 2022. Т. 24. – I. 21. – P. 3817-3822.
6. Vil' V.A. Creating, preserving, and directing carboxylate radicals in Ni-catalyzed Csp³-H acyloxylation of ethers, ketones, and alkanes with diacyl peroxides / Vil' V.A., **Barsegyan Y.A., Kuhn L., Terent'ev A.O., Alabugin I.V.** // *Organometallics*. – 2023. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00663.

7. Патент РФ 2752940. Способ получения замещенных 5-гидроперокси-5-алкил-1,2-диоксолан-3-онов. Барсегян Я.А., Виль В.А., Терентьев А.О. – № 2020141057 заявлено 14.12.2020; опубликовано 11.08.2021. Бюл. 23.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Открыты подходы к синтезу новых классов циклических ацилпероксидов на основе взаимодействия β - и γ -кетозэфиров с пероксидом водорода.

Созданы подходы к окислительной функционализации $C(sp^3)-H$ фрагмента циклическими диацилпероксидами.

Впервые осуществлена трёхкомпонентная циклизация β -кетозэфиров, пероксида водорода и спиртов с получением нового класса пероксидов – β -алкокси- β -пероксилактонов. В отличие от предыдущих работ, в которых спирты выступали инертными растворителями в реакциях карбонильных соединений с H_2O_2 , показано, что спирты могут играть роль второго нуклеофильного партнера в реакциях с бифункциональным дикарбонильным электрофилом.

Предложен метод получения β -гидроперокси- β -пероксилактонов (предшественников стабильных 5-членных интермедиатов Криге реакции Байера-Виллигера) из β -кетозэфиров с использованием доступных реагентов – водного раствора пероксида водорода и серной кислоты.

Предложен подход к синтезу ранее неизвестного класса органических пероксидов – γ -гидроперокси- γ -пероксилактонов на основе взаимодействия γ -кетозэфиров и пероксида водорода в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$. **Впервые получен** стабильный 6-членный интермедиат Криге - γ -гидрокси- γ -пероксилактон. Ранее считалось, что соединения такого строения неустойчивы и претерпевают перегруппировку Байера-Виллигера.

Разработан метод Ni -катализируемого ацилоксилирования $C(sp^3)-H$ субстратов – простых эфиров, кетонов и алканов – диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет как роль окислителя, так и источника ацилокси фрагмента.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развита стратегия сборки циклических ацилпероксидов на примере пероксидирования β - и γ -кетозэфиров.

Обнаружено, что соединения никеля являются эффективными катализаторами окислительной $C(sp^3)$ -H функционализации с использованием органических пероксидов. Предложенный метод расширяет спектр подходов к активации пероксидной связи металлсодержащими соединениями, в которых ранее использовались преимущественно такие металлы как медь, железо, кобальт.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- ИК-спектроскопия;
- рентгеноструктурный анализ;
- электронная микроскопия.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Открыты подходы к синтезу новых классов циклических ацилпероксидов – β -/ γ -OR- β -/ γ -пероксилактонов – на основе взаимодействия β - и γ -кетозэфиров с пероксидом водорода.

Впервые осуществлена трёхкомпонентная циклизация β -кетозэфиров, пероксида водорода и спиртов с получением нового класса пероксидов – β -алкокси- β -пероксилактонов. В отличие от предыдущих работ, в которых спирты выступали инертными растворителями в реакциях карбонильных соединений с H_2O_2 , показано, что спирты могут играть роль второго нуклеофильного партнера в реакциях с бифункциональным дикарбонильным электрофилом.

Разработан метод ацилоксилирования простых эфиров, кетонов и алканов диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет как роль окислителя, так и источника ацилокси фрагмента. Обнаружено, что эффективными катализаторами данного превращения являются соединения никеля.

Предложенный метод расширяет спектр подходов к активации пероксидной связи металл-содержащими соединениями, в которых ранее использовались преимущественно такие металлы как медь, железо, кобальт.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что экспериментальные работы выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на современном сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , элементный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ. 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, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных учитывает литературные данные по химии органических пероксидов и процессов окисления с их участием.

Личный вклад соискателя состоит в: самостоятельном выполнении описанных в диссертации химических экспериментов, а также выделении и очистке полученных соединений. Диссертант устанавливал строение всех 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 Отдела структурных исследований ИОХ РАН). Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решены научные задачи, имеющие принципиальное значение для органической химии, а именно созданы подходы к синтезу новых классов циклических ацилпероксидов на основе

взаимодействия β - и γ -кетозэфиров с пероксидом водорода, а также разработан метод Ni-катализируемого ацилоксилирования $C(sp^3)$ -H субстратов – простых эфиров, кетонов и алканов – диацилпероксидами, в котором пероксид выполняет как роль окислителя, так и источника ацилокси фрагмента.

Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426, и диссертационный совет принял решение присудить Барсегян Яне Артуровне учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 13 докторов наук по специальности 1.4.3. – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 19, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета

Директор ИОХ РАН

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.



М.П. Егоров

Г.А. Газиева

21 июня 2023 г.