

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 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  
НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 18.10.2023 г. № 26

О присуждении Будникову Александру Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Окислительное сочетание *N,O*-центрированных радикалов с соединениями, содержащими  $\pi$ -связи углерод-углерод и углерод-кислород» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 20 июля 2023 г., протокол № 19 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 Будников Александр Сергеевич 1995 года рождения, в 2019 году окончил факультет Высший Химический Колледж РАН Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», диплом специалиста № 107718 0785636, регистрационный номер 1178. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 17.09.2019 года по 16.09.2023 года. Выдан диплом об окончании аспирантуры за № 107704 0158527. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (хорошо), 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 — старший научный сотрудник, кандидат химических наук Крылов Игорь Борисович.

**Официальные оппоненты:**

Щекотихин Андрей Егорович, профессор РАН, доктор химических наук, директор ФГБНУ "Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе", зав. Лабораторией химической трансформации антибиотиков.

Воскресенский Леонид Геннадьевич, профессор РАН, доктор химических наук, декан факультета физико-математических и естественных наук, заведующий кафедрой органической химии Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы", дали **положительные отзывы** на диссертацию.

**Ведущая организация** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН) в своем **положительном заключении**, подписанном Толстиком Святославом Евгеньевичем (кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН) указала, что диссертационная работа Будникова А.С. по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное 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), а ее автор, Будников Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 — Органическая химия.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям органического синтеза, окислительных процессов, *N,O*-центрированных радикалов и химии гетероциклических соединений.

**На автореферат поступило 5 положительных отзывов:** от к.х.н. В.В. Бурмистрова (доцент и и.о. кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»), д.х.н. С.С.

Злотского (профессор, заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»), к.х.н. П.Н. Сольева (ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией химических основ биокатализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта Российской академии наук), к.х.н. Арзуманяна А.В (руководитель группы при дирекции №134 «Функциональные соединения элементов IV группы» Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук) и д.х.н. А.А. Калинина (ведущий научный сотрудник лаборатории функциональных материалов института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, также имеются вопросы по температуре проведения реакций с монокарбонильными соединениями в бензоле и выходам продуктов окислительного C–O сочетания с N-гидроксиимидами. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., профессор РАН, чл.-корр. РАН С.Г. Злотин (заведующий лабораторией тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11), д.х.н., доцент А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9), д.х.н. Г.А. Газиева (ведущий научный сотрудник лаборатории азотсодержащих соединений №19), д.х.н. А.М. Старосотников (заместитель заведующего лабораторией ароматических азотсодержащих соединений №18), д.х.н., профессор РАН, чл.-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений №8), д.х.н. С.В. Баранин (заведующий лабораторией карбоциклических соединений №10), д.х.н., профессор РАН В.В. Веселовский (главный научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11).

Соискатель имеет **47 опубликованных работ**, в том числе **22 работы** по теме диссертации: **11 статей** в рецензируемых научных изданиях и **11 тезисов докладов** на всероссийских и международных конференциях.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. Крылов И.Б. Присоединение *N*-гидроксифталимида и кислорода воздуха к стиролам с использованием *трет*-бутилгидропероксида как радикального инициатора/ Крылов И. Б., **Будников А. С.**, Ластовко А. В., Ибатов Я. А., Никишин Г. И., Терентьев А. О. // *Известия Академии наук. Серия химическая* – 2019. – Т. 68. – С. 1454-1457.
2. Krylov I. B. Metal-free cross-dehydrogenative C–O Coupling of carbonyl compounds with *N*-hydroxyimides: Unexpected selective behavior of highly reactive free radicals at an elevated temperature/ Krylov I. B., Lopat`eva E. R., **Budnikov A. S.**, Nikishin G. I., Terent`ev A. O. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Т. 85. – С. 1935-1947.
3. **Budnikov A. S.** *N*-(Alkoxy)-and *N*-(acyloxy) phthalimides in organic synthesis: free radical synthetic approaches and applications/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2020. – Т. 56. – С. 36-38.
4. Krylov I. B. Oxime-Derived Iminyl Radicals in Selective Processes of Hydrogen Atom Transfer and Addition to Carbon-Carbon  $\pi$ -Bonds/ Krylov I. B., Segida O. O., **Budnikov A. S.**, Terent'ev A. O // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2021. – Т. 363. – С. 2502-2528.
5. **Budnikov A. S.** Stable and reactive diacetylinoxyl radical in oxidative C–O coupling with  $\beta$ -dicarbonyl compounds and their complexes/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B., Lastovko A. V., Paveliev S. A., Romanenko A. R., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2021. – Т. 19. – С. 7581-7586.
6. Krylov I. B. Hidden Reactivity of Barbituric and Meldrum's Acids: Atom-Efficient Free-Radical C–O Coupling with *N*-Hydroxy Compounds/ Krylov I. B., Paveliev S. A., **Budnikov A. S.**, Segida O. O., Merkulova V. M., Vil' V. A., Nikishin G. I., Terent`ev A. O. // *Synthesis*. – 2022. – Т. 54. – С. 506-516.
7. **Budnikov A. S.** 4-Nitropyrazolin-5-Ones as Readily Available Fungicides of the Novel Structural Type for Crop Protection: Atom-Efficient Scalable Synthesis and Key Structural Features Responsible for Activity/ **Budnikov A. S.**, Lopat`eva E. R., Krylov I. B., Segida O. O., Lastovko A. V., Ilvovskiy A. I., Nikishin G. I., Glinushkin A. P., Terent`ev A. O. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2022. – Т. 70. – С. 4572-4581.



8. **Budnikov A. S.** *N*-Alkoxyphthalimides as Versatile Alkoxy Radical Precursors in Modern Organic Synthesis/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B., Lastovko A. V., Yu B., Terent'ev A. O. // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – Т. 11. – С. e202200262.
9. **Budnikov A. S.** Diacetyliminoxyl as a selective radical reagent for organic synthesis: dehydrogenation and dehydrogenative C–O coupling reactions/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B., Kuzmin I. V., Segida O. O., Lastovko A. V., Shevchenko M. I., Nikishin G. I., Terent'ev, A. O. // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2023. – Т. 10. – С. 388–398.
10. **Budnikov A. S.** CH-Functionalization of Heterocycles with the Formation of C–O, C–N, C–S/Se, and C–P Bonds by Intermolecular Addition of Heteroatom-Centered Radicals/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B., Mulina O. M., Lapshin D. A., Terent'ev, A. O. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2023. – Т. 365. – С. 1714–1755.
11. **Budnikov A. S.** Two Discoveries in One Crystal:  $\sigma$ -Type Oxime Radical as an Unforeseen Building Block in Molecular Magnetics and Its Spatial Structure/ **Budnikov A. S.**, Krylov I. B., Ushakov I. E., Subbotina I. R., Monin F. K., Nikishin G. I., Efimov N. N., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Tretyakov E. V., Terent'ev, A. O. // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Т. 62. – С. 10965–10972.

#### ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Развито новое направление по применению *N,O*-центрированных радикалов в качестве индивидуальных реагентов в органическом синтезе.

Продемонстрировано применение диацетилиминоксила в качестве селективного окислителя и перехватчика *C*-центрированных радикалов в органическом синтезе. Методом рентгеноструктурного анализа определено пространственное строение диацетилиминоксильного радикала в виде комплекса с гексафторацетилацетонатом меди (II).

Осуществлено окислительное C–O сочетание диацетилиминоксильного радикала с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями и 3-замещенными ацетилацетонатами меди (II).

Реализовано окислительное C–O сочетание барбитуровых кислот и кислот Мельдрума с *N*-гидроксисоединениями под действием соединений марганца.

Создан общий подход к окислительной функционализации неактивированных кетонов, сложных эфиров и карбоновых кислот системой ди-*трет*-бутилпероксид / *N*-гидроксиимид.

Показано селективное присоединение кислорода воздуха и *N*-гидроксифталимида к стиrolам в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в качестве радикального инициатора.

Открыто межмолекулярное присоединение оксимных радикалов к двойным C=C связям на примере диацетилиминоксильного радикала.

Разработан масштабируемый и атом-экономичный метод синтеза нитропиразолонов.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

Развито новое направление в методологии органического синтеза — применение *N,O*-центрированных радикалов в качестве индивидуальных реагентов в органическом синтезе на примере диацетилиминоксила. Как правило, данные радикалы в исследованных превращениях в большинстве случаев проявляют себя как *O*-центрированные радикалы.

Показано, что *N,O*-центрированные радикалы, как стабильные, так и образующиеся из соответствующих *N*-гидрокси соединений *in situ*, могут быть использованы для эффективного окислительного C–O (C–N) сочетания, а также для окислительной функционализации двойных C=C связей.

Установлено, что диацетилиминоксильный радикал может выступать в качестве мягкого окислителя и *O*- (*N*-) реагента для функционализации органических соединений.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;
- рентгеноструктурный анализ
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

**Предложен** общий подход к окислительному C–O сочетанию различных классов органических соединений с *N,O*-центрированными радикалами. Особый интерес представляет сочетание неактивированных монокарбонильных соединений с *N*-гидроксиимидами, позволяющий получать ценные полупродукты органического синтеза, труднодоступные другими методами.

**Разработан** атом-экономичный и масштабируемый синтез нового структурного класса фунгицидов – нитропиразолонов. Фунгицидная активность синтезированных веществ сопоставима или превосходит коммерческие фунгициды, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых средств защиты растений.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

**Экспериментальные работы** выполнены на высоком уровне, анализ полученных продуктов проводился на сертифицированном оборудовании. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , 2D-корреляционная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный и 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 не противоречит литературным данным по химии *N,O*-центрированных радикалов.

**Личный вклад соискателя** состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по тематике исследования, планированию и выполнению описанных в диссертации химических экспериментов, выделению и очистке образующихся соединений. Диссертант принимал непосредственное участие в установлении строения полученных продуктов с помощью физико-химических и спектральных методов анализа, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Соискатель осуществлял апробацию работ на конференциях и подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая принципиальное значение для органической химии, а именно развито новое направление по применению *N,O*-центрированных радикалов одновременно в качестве окислителей и реагентов для окислительного сочетания с моно- и дикарбонильными соединениями, гетероциклическими СН-кислотами, изоксазолонами, пиразолонами фенолами, а также для окислительной дифункционализации виниларенов и алифатических алкенов.

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 Будникову Александру Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 10 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 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя диссертационного совета

Заместитель директора ИОХ РАН



А.Д. Дильман

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.



Г.А. Газисва

18 октября 2023 г.