

**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 18.12.2024 г. № 58

О присуждении Фоменкову Дмитрию Игоревичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез органических пероксидов с применением озона и пероксида водорода. Свободнорадикальные превращения гидропероксидов» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 8 октября 2024 г., протокол № 43 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 Фоменков Дмитрий Игоревич 1996 года рождения, в 2020 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 0785572, регистрационный номер 1156. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 10.09.2020 года по 10.09.2024 года. Выдан диплом об окончании аспирантуры за № 107724 0005236. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично) и органической химии (отлично) сданы. В

настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН; **научный руководитель** — директор ИОХ РАН, заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций №13, член-корреспондент РАН, доктор химических наук Терентьев Александр Олегович.

Официальные оппоненты:

Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией функциональных элементоорганических соединений №133 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Аксенов Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, доцент Кафедры органической химии Химического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» в своем **положительном заключении**, подписанном Приходченко Петром Валерьевичем (доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН ИОНХ РАН) указала, что диссертационная работа Фоменкова Д.И. по актуальности темы, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор, Фоменков Дмитрий Игоревич, 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, химии органических пероксидов.

На автореферат поступило 9 положительных отзывов: от чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Федорова Алексея Юрьевича (заведующий кафедрой органической химии химического факультета «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского») чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. В.И. Салоутина (главный научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского») и Е.В. Щеголькова (старший научный сотрудник лаборатории фторорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского Отделения РАН»), д.х.н., проф. А.В. Гущина (профессор кафедры органической химии химического факультета «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»), д.х.н., проф. О.Т. Касаикиной (главный научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией жидкофазного окисления Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук»), д.х.н. П.П. Муковоза (доцент кафедры «Техносферная безопасность, метрология и технология материалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»), д.х.н. К.П. Бирина (ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»), д.х.н. К.В. Зайцева (ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений кафедры Органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»), к.х.н. А.В. Устинова (старший научный сотрудник лаборатории молекулярного дизайна и синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Государственный Научный Центр Российской Федерации «Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН»), д.х.н. А.Г. Львова (заведующий лабораторией фотоактивных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук»).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, также имеются вопросы по перспективам внедрения разработанных подходов и технике проведения эксперимента.

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), к.х.н. А.В. Устинов (старший научный сотрудник лаборатории молекулярного дизайна и синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Государственный Научный Центр Российской Федерации «Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН»), д.х.н., профессор РАН В.В. Веселовский (главный научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11), д.х.н., профессор РАН, чл.-корр. РАН А.Д. Дильман (заведующий лабораторией функциональных органических соединений №8), В.Г. Меркулов (инженер-исследователь лаборатории 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).

Соискатель имеет **37 опубликованных работ**, в том числе **14 работ** по теме диссертации: **5 статей в рецензируемых научных изданиях** и **9 тезисов докладов** на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Fomenkov D.I.**, Budekhin R.A., Vil' V.A., and Terent'ev A.O. The Ozone and Hydroperoxide Teamwork: Synthesis of Unsymmetrical Geminal Bisperoxides from Alkenes. // *Organic Letters* – **2023**. – Т. 25, № 25. – С. 4672-4676.
2. Yaremenko, I. A., **Fomenkov, D. I.**, Budekhin, R. A., Radulov, P. S., Medvedev, M. G., Krivoshchapov, N. V., Liang-Nian He, Igor V. Alabugin & Terent'ev, A. O. Interrupted Dance of Five Heteroatoms: Reinventing Ozonolysis to Make Geminal Alkoxyhydroperoxides from C=N Bonds. // *The Journal of Organic Chemistry*. **2024**. – Т. 89. – №. 8. – С. 5699-5714.
3. **Fomenkov D.I.**, Budekhin R.A., Radulov, P.S.; Fomenkov, A.I.; He, L.-N.; Yaremenko, I.A. and Terent'ev A.O. C=N bond ozonolysis and β -Scission: a breakthrough approach to the synthesis of ω -functionalized compounds from carbonyl derivatives. // *Organic Letters* – **2024**. – Т. 26, № 38. – С. 8095–8099.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Реализован селективный синтез несимметричных биспероксидов из алкенов под действием озона с применением гидропероксидов в качестве нуклеофила для перехвата интермедиата Криге.

Продемонстрирована возможность генерации интермедиата Криге из ряда соединений с фрагментом C=N под действием озона.

Разработан селективный метод синтеза алкоксигидропероксидов из семикарбазонов под действием озона в присутствии спиртов.

Разработан двухстадийный метод синтеза ω -функционализированных соединений из семикарбазонов циклоалканонов, основанный на получении алкоксигидропероксидов и их *in situ* превращениях под действием солей железа.

Предложен технологичный метод синтеза 1,2,4,5-тетраоксанов в гетерогенных условиях с использованием сильнокислотных катионитов в качестве катализатора.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито новое направление в методологии органического синтеза — синтез органических гидропероксидов из соединений с фрагментом C=N под действием озона.

Показано, что проведение озонолиза алкенов в присутствии гидропероксидов в качестве нуклеофилов позволяет синтезировать труднодоступные соединения, содержащие несколько различных пероксидных фрагментов.

Установлено, что высокая селективность синтеза алкоксигидропероксидов из соединений с фрагментом C=N в присутствии спиртов под действием озона позволяет использовать соответствующие пероксиды в качестве реагента, избегая их выделения.

Обнаружено, что синтез циклических пероксидов в гетерогенных условиях с использованием в качестве катализатора сильнокислотных катионитов является более эффективным в сравнении с традиционным гомогенным катализом минеральными кислотами для получения склонных к кислотно-катализируемым перегруппировкам циклических пероксидов.

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

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

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

Предложены принципиально новые подходы к синтезу органических гидропероксидов: использование соединений с фрагментом C=N в качестве предшественников интермедиата Криге в синтезе гидропероксидов, а также использование гидропероксидов в качестве нуклеофила для перехвата интермедиата Криге. Предложенные подходы в совокупности значительно упрощают синтез труднодоступных классов органических пероксидов.

Разработан вариативный подход к синтезу ω -функционализированных сложных эфиров из производных циклоалканонов, содержащих крупные алициклические фрагменты и заместители в них.

Предложен технологичный метод синтеза 1,2,4,5-тетраоксанов из 1,3-дикарбонильных соединений и пероксида водорода с использованием ионообменных смол в качестве катализатора.

Обнаружено, что 1,2,4,5-тетраоксаны эффективно подавляют рост значимого для сельского хозяйства энтомопатогенного гриба *Ascosphaera apis*, не проявляя острой токсичности в отношении насекомых-опылителей.

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 ^1H , ^{13}C , ^{77}Se , 2D-корреляционная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия высокого

разрешения. 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 органических пероксидов, озона, пероксида водорода, непредельных и карбонильных соединений.

Личный вклад соискателя состоял 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 развиты новые направления в методологии применения озона в синтезе органических пероксидов: использование в качестве предшественников органических гидропероксидов соединений с фрагментом $C=N$, а также использование гидропероксидов в качестве нуклеофила для перехвата цвиттер-ионного интермедиата озонолиза.

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 (в действующей редакции), и диссертационный совет принял решение присудить Фоменкову Дмитрию Игоревичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 9 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.

Председатель диссертационного совета

Научный руководитель ИОХ РАН,

Академик РАН

М.П. Егоров

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Г.А. Газиева

Подписи М.П. Егорова и Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

И.К. Коршевец

18 декабря 2024 г.

