

**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. № 57

О присуждении Сегиде Олегу Олеговичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фото- и электрохимически индуцированные превращения соединений с $-CH$, $-OH$ и $-NH$ фрагментами: применение в процессах окислительного сочетания» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 8 октября 2024 г., протокол № 42 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 Сегида Олег Олегович 1997 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 0785564, регистрационный номер 1148. Проходил обучение в аспирантуре ИОХ РАН с 10.09.2020 года по 10.09.2024 года. Выдано свидетельство об окончании аспирантуры за № 107724 0005235. 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 лаборатории исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН; **научный руководитель** — заведующий лабораторией исследования гомолитических реакций №13 ИОХ РАН, член-корреспондент РАН, доктор химических наук Терентьев Александр Олегович.

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, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в своем **положительном заключении**, подписанном Мусиной Эльвирой Ильгизовной (доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Лаборатории фосфорорганических лигандов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН) указала, что диссертационная работа Сегида О.О. 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, Сегида Олег

Олегович, 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, фото- и электрохимических подходов в органической химии, химии C-, N- и O-центрированных радикалов.

На автореферат поступило 5 положительных отзывов: от д.х.н. В.В. Бурмистрова (доцент, заведующий кафедрой органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет»), д.х.н. К.В. Зайцева (ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений, кафедра органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»), 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»), 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 Российской академии), к.х.н. И.С. Ковалева (старший научный сотрудник Лаборатории Зеленых методов, перспективных материалов и биотехнологии Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий Химико-технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения

высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата, также имеются вопросы по применению различных N-гидроксисоединений в разработанной электрохимической системе, стереоселективности изученных превращений, а также о применении получаемых продуктов, содержащих фталимид-N-оксильный фрагмент.

В дискуссии приняли участие: д.х.н. Л.Л. Ферштат (заведующий лабораторией азотсодержащих соединений № 19), д.х.н., профессор А.Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией органических и металл-органических азот-кислородных систем № 9), 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. А.Н. Верещагин (заведующий лабораторией углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова №21), д.х.н., профессор РАН В.В. Веселовский (главный научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза им. И.Н. Назарова № 11), д.х.н. П.С. Постников (профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»)

Соискатель имеет **30 опубликованных работ**, в том числе **19 работ** по теме диссертации: **5 статей в рецензируемых научных изданиях** и **14 тезисов докладов** на всероссийских и международных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Paveliev S. A. Electrochemical Synthesis of O-Phthalimide Oximes from α -Azido Styrenes via Radical Sequence: Generation, Addition and Recombination of Imide- N -Oxyl and Iminyl Radicals with C–O/N–O Bonds Formation / Paveliev S. A., Churakov A. I., Alimkhanova L. S., Segida O. O.,

- Nikishin G. I., Terent'ev A. O. // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020. – Т. 362 – С. 3864-3871.
2. Paveliev S. A. Electrifying Phthalimide-N-Oxyl (PINO) Radical Chemistry: Anodically Induced Dioxygenation of Vinyl Arenes with N-Hydroxyphthalimide / Paveliev S. A., Segida O. O., Dvoretzkiy A., Dzyunov M. M., Fedorova U. V., Terent'ev A. O. // *Journal of Organic Chemistry*. – 2021. – Т. 86 – С. 18107-18116.
 3. Paveliev S. A. Radical oxyamination of vinyl azides with N-hydroxyphthalimide under the action of [bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene / Paveliev S. A., Segida O. O., Fedorova U. V., Mulina O. M., Terent'ev A. O. // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Т. 32 – С. 167-169.
 4. Paveliev S. A. Decatungstate-Catalyzed Photochemical Synthesis of Enaminones from Vinyl Azides and Aldehydes / Paveliev S. A., Segida O. O., Mulina O. M., Krylov I. B., Terent'ev A. O. // *Organic Letters*. – 2022. – Т. 24 – С. 8942-8947.
 5. Paveliev S. A. Electrocatalytic Synthesis of Substituted Pyrazoles via Hypervalent Iodine Mediated Intramolecular C–N Coupling / Paveliev S. A., Segida O. O., Bityukov O. V., Tang H., Pan Y., Nikishin G. I., Terent'ev A. O. // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2022. – Т. 364 – С. 3910-3916.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Разработан метод для препаративной генерации фталимид-*N*-оксильного радикала в электрохимических условиях.

Продемонстрировано применение разработанного метода в реакциях селективного окислительного C-O/N-O сочетания с алкенами и винилазидами. С помощью ЭПР-спектроскопии и ЦВА исследований установлен механизм обнаруженных реакций.

Реализовано окислительное C-O/N-O сочетание *N*-гидроксифталимида с винилазидами при участии соединения гипervalентного иода(III).

Осуществлён фотохимический синтез енаминонов из винилазидов и альдегидов. Реализован масштабируемый синтез енаминонов в проточной

фотохимической ячейке. Продемонстрировано синтетическое применение полученных продуктов.

Разработан подход к циклизации гидразонов α,β -непредельных кетонов при участии соединения гипервалентного иода сгенерированного электрохимическим способом. В ходе механистических экспериментов и ЯМР-мониторинга было подтверждено образование соединения гипервалентного иода.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развито новое направление в области электроорганического синтеза — применение электрохимически генерированного фталимид-*N*-оксильного радикала в реакциях окислительного сочетания. Ранее образующийся электрохимически фталимид-*N*-оксильный радикал выступал лишь в качестве медиатора отрыва атома водорода и не входил в состав целевых продуктов.

Показано, что иминильные радикалы, образующиеся в ходе радикальных превращений винилазидов могут быть перехвачены на внешний свободный фталимид-*N*-оксильный радикал.

Установлено, что в ходе электрохимической реакции циклизации гидразонов α,β -непредельных кетонов происходит образование соединения гипервалентного иода. В ходе механистических экспериментов была подтверждена ключевая роль соединения гипервалентного иода в открытом превращении.

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

- ЯМР-спектроскопия;
- ЭПР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия высокого разрешения;

— традиционные экспериментальные методики органической химии.

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

Разработан атом-экономичный и масштабируемый фотохимический синтез енаминов в ходе реакции винилазидов и альдегидов. В ходе изучения реакции была показана применимость разработанного подхода для введения альдегидов природного происхождения в обнаруженный процесс. Дополнительно было показано синтетическое применение получаемых продуктов.

Предложен подход к получению соединений, содержащих редкий для органической химии ациклический *N-O-N* фрагмент в ходе реакции винилазидов и *N*-гидроксифталимида при участии соединений гипервалентного иода или электрического тока. Впервые **показан** перехват иминоподобного радикала, образующегося из винилазидов.

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 , 2D-корреляционная спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, 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 фталимид-*N*-оксильного

радикала, винилазидов, алкенов, альдегидов и гидразонов ненасыщенных кетонов.

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 развиты новые направления по применению *C*-, *N*- , *O*-центрированных радикалов в фото- и электрохимических реакциях окислительного сочетания с вовлечением различных алкенов, винилазидов, альдегидов, а также подход к циклизации гидразонов α,β -непредельных кетонов при участии соединения гипервалентного иода, сгенерированного электрохимическим способом.

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 Сегиде Олегу Олеговичу 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.

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, к.х.н.

И.К. Коршевец

18 декабря 2024 г.

